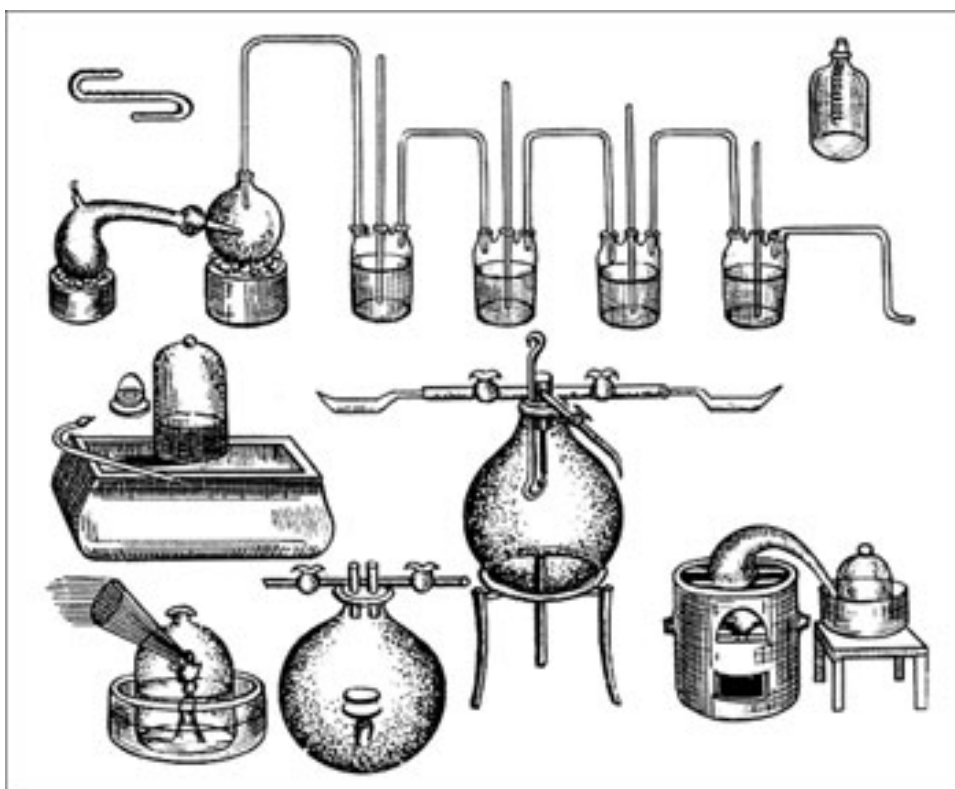


А.Ф. Новиков, М.В. Успенская

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ
ПО КУРСУ ХИМИИ**

Часть II

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2010

УДК 546(075.8); 541.1(07)

Новиков А.Ф., Успенская М.В. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии. Часть II. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 68 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия», оно содержит указания для студентов по проведению и обработке результатов лабораторных работ в рамках модулей 3 и 4 освоения предмета. Описание каждой работы включает в себя цель работы, необходимые для выполнения работы теоретические сведения, экспериментальную часть, указания по обработке результатов и их представлению в отчете. Выполнение отдельных работ, они помечены значком *, предусмотрено в виртуальном варианте (на кафедральных компьютерах).

Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно-физического факультета, протокол № 8 от 18 мая 2010.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2010

© А.Ф. Новиков, М.В. Успенская, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Лабораторная работа № 6 Определение концентрации растворов оптически активного вещества	4
Лабораторная работа № 7 Получение и исследование полупроводниковой пленки	11
Лабораторная работа № 10 Адсорбция органической кислоты на активированном угле из водного раствора	17
Лабораторная работа № 13* Определение размеров дисперсных частиц (седиментационный анализ)	24
Лабораторная работа № 14* Изучение процесса электролиза водных растворов электролитов	33
Лабораторная работа № 15* Определение скорости каталитического разложения перекиси водорода	40
Лабораторная работа № 16* Изучение процесса набухания сшитых полимеров	48
Лабораторная работа № 17 Определение электрокинетического потенциала поршковой диафрагмы методом электроосмоса	57
История кафедры химии	63

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Теоретическая часть

Область химии, изучающая пространственное строение молекул, называется стереохимией. Одним из ключевых понятий стереохимии является стереоизомерия.

Изомерами называются соединения, имеющие одинаковую химическую формулу, но различное строение и, следовательно, свойства. Изомеры, отличающиеся друг от друга взаимным расположением атомов в пространстве, но имеющие один и тот же порядок связи между ними, называются стереоизомерами. Существуют стереоизомеры с одной и той же последовательностью расположения атомов и одинаковыми расстояниями между ними, но не абсолютно идентичные. Они отличаются друг от друга так же, как асимметричный объект и его зеркальное изображение (например, кисти левой и правой руки), то есть такие молекулы не абсолютно идентичны со своим зеркальным изображением.

Свойство молекулы, заключающееся в отсутствии плоскости зеркальной симметрии внутри нее, называют хиральностью. Изомерия, обусловленная наличием хиральности, называется оптической изомерией. Две хиральные молекулы, тождественные по химическим и физическим свойствам и отличающиеся только пространственным расположением функциональных групп внутри нее, как объект и его зеркальное изображение, поворачивают плоскость поляризации луча плоско-поляризованного света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях (вправо или влево). Пары таких молекул называют энантиомерами, или антиподами, соответственно, право- или левовращающими.

Хиральность молекулы может влиять только на ее векторные свойства, поэтому данная характеристика связана, в частности, со способностью поворота плоскости поляризованного света. Осцилляции вектора напряженности электромагнитного поля поляризованного света индуцируют колебания каждой из связей в молекуле, в результате чего после взаимодействия с молекулой плоскость поляризации света поворачивается на некоторый угол. Взаимодействие со следующей молекулой или молекулами не может скомпенсировать этот угол ввиду отсутствия плоскости зеркальной симметрии в молекулах.

Когда плоско-поляризованный свет на своем пути взаимодействует не с одной хиральной молекулой, то каждая следующая (идентичная первой) молекула дает свой статистический вклад в общий угол поворота

плоскости поляризации. Но так как ни одна из одинаковых асимметрических молекул не может ориентироваться в пространстве таким образом, чтобы структура ее сделалась зеркально симметричной самой себе, то угол поворота плоскости поляризации не может быть скомпенсирован при прохождении света через вещество. Поэтому плоскость поляризации света на выходе из такого вещества будет повернута на определенный угол.

Способность вещества поворачивать (вращать) плоскость поляризации света называется оптической активностью, а вещества, обладающие этим свойством, называют оптически активными веществами. Оптической активностью обладают некоторые неорганические кристаллы (например, кварц), органические вещества (жидкий скипидар) и растворы ряда веществ. Широко известный пример таковых – водный раствор сахарозы.

Угол, на который оптически активное вещество поворачивает плоскость поляризации, называют сокращенно углом вращения. Угол вращения зависит от длины волны излучения. Другими словами, вращение обладает дисперсией.

На определенной длине волны и при постоянной температуре угол вращения прямо пропорционален длине пути l , который проходит свет в оптически активном веществе, а в случае растворов – его концентрации C :

$$\alpha = [\alpha] \cdot C \cdot l. \quad (1)$$

Этот закон экспериментально установлен Ж. Био в 1831 г.

Коэффициент пропорциональности, характеризующий зависимость угла вращения от природы вещества, обозначают $[\alpha]$ и называют удельным вращением, которое зависит от длины волны, температуры и природы растворителя. Зависимость угла вращения от толщины слоя оптически активного вещества линейна, что следует из того факта, что поворот плоскости поляризации определяется числом молекул, которые свет встречает на своем пути. Зная удельное вращение $[\alpha]$ для данного раствора, и, измеряя угол поворота α , можно рассчитать концентрацию раствора.

Обычно для вещества задают удельное вращение при стандартной температуре и заданной длине волны излучения. Оно равно углу вращения плоскости поляризации α (в градусах), которое обеспечивает раствор оптически активного вещества, содержащего $m = 1$ г вещества в $V = 1$ л раствора при толщине слоя раствора $l = 1$ см:

$$[\alpha] = \alpha \cdot V / m \cdot l \quad [\text{град} \cdot \text{см}^3 / \text{г} \cdot \text{см}]. \quad (2)$$

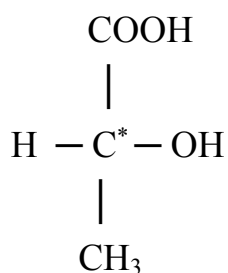
Указанный метод определения концентрации оптически активного вещества в растворе является основным методом при количественном анализе в фармакологии (определение содержания камфоры, кокаина,

никотина в растворах), в сахарной и пищевой промышленности (определение концентрации сахара в напитках). Соответствующие приборы, используемые для этой цели, получили название поляриметров, или сахариметров.

Особый интерес представляют оптически активные органические соединения на основе четырехвалентного углерода. Четыре валентности углерода в таких молекулах направлены в пространстве так, что атом углерода как бы находится в центре тетраэдра, а атомы и группы атомов, соединенные с углеродом, в его вершинах.

Если в молекуле имеется хотя бы один атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, то такие молекулы асимметричны, то есть они не имеют плоскости симметрии. Углеродный атом, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, называют асимметрическим атомом углерода.

Примером оптически активного вещества является молочная кислота и в ее молекуле имеется асимметрический атом углерода, отмеченный звездочкой:



На рис. 1 представлены пространственные модели энантиомеров молочной кислоты. Эти молекулы асимметричны, так как расположение групп при асимметрическом атоме у них неодинаково. В молекуле согласно рис.1,а атом водорода (—H), метильная (—CH₃) и гидроксильная (—OH) группы расположены по ходу часовой стрелки, если смотреть сверху, со стороны группы (—COOH), а в молекуле на рис. 1,б – против.

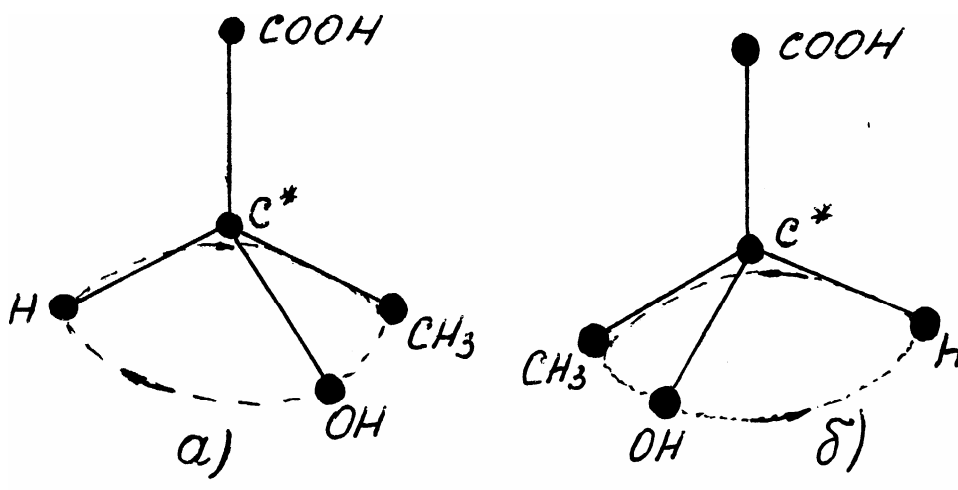


Рис. 1. Пространственные модели молочной кислоты.

Как бы мы ни поворачивали каждую модель, она никогда не совместится с другой всеми своими группами: две группы при асимметрическом атоме углерода всегда оказываются направленными в противоположные стороны.

Оптические изомеры, отклоняющие плоскость поляризации вправо, называются правовращающими и обозначаются знаком (+), а отклоняющие влево – левовращающими и обозначаются знаком (–).

Смесь равных количеств двух энантиомеров не вращает плоскость поляризации, поскольку один из них вызывает правое вращение, другой – на такой же угол влево. Такие оптические неактивные смеси двух зеркальных изомеров называют рацемическими смесями.

Плоскополяризованный свет

С точки зрения классической волновой теории света, световая волна представляет собой поперечные колебания электрического вектора и перпендикулярного к нему магнитного вектора.

Поперечные волны обладают особым, присущим только им свойством известным под названием поляризация. Под этим термином понимается ориентация векторов напряженности электрического поля и магнитной индукции световой волны в плоскости, перпендикулярной световому лучу. Теория Максвелла для электромагнитной волны утверждает, что векторы напряженности электрического и магнитного полей лежат в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света, но не накладывает никаких ограничений на их поведение в этой плоскости.

Если при распространении световой волны направление колебаний электрического вектора бессистемно и хаотически изменяется с равной амплитудой и, следовательно, любое из его направлений в плоскости, перпендикулярной распространению волны, равновероятно, то такой свет называют неполяризованным, или естественным.

Если направление поперечного колебания вектора фиксировано в одной из возможных плоскостей, световая волна является плоскополяризованной. Упомянутая плоскость и является плоскостью поляризации.

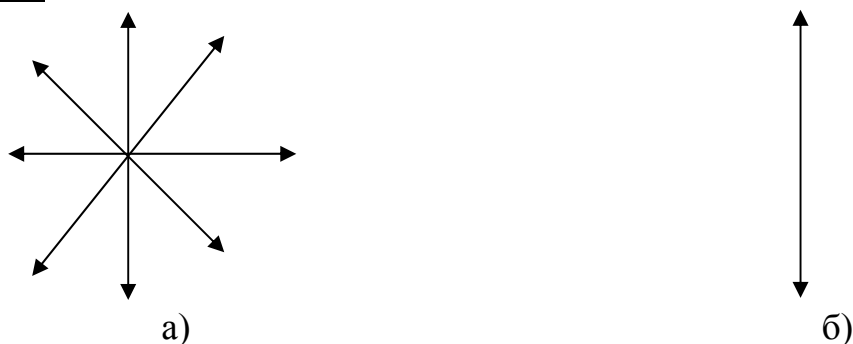


Рис. 2. Направление колебаний в сечении поперечной волны естественного (а) и плоскополяризованного света (б).

Схематически можно изобразить направление колебаний в сечении поперечной волны естественного света (распространяющейся перпендикулярно к плоскости рисунка) так, как это показано на рис. 2,а. На рис. 2,б, изображен плоскополяризованный свет с определенной (на рисунке вертикальной) плоскостью колебаний вектора напряженности электромагнитного поля. Плоскость, образованная направлением распространения электромагнитной волны и направлением колебаний вектора напряженности электрического поля, называется плоскостью поляризации электромагнитной волны.

Для превращения естественного света в плоскополяризованный пользуются либо кристаллическими призмами Николя или поляризационными светофильтрами.

Экспериментальная часть

Цель работы – определение концентрации растворов оптически активной сахарозы по измерениям углов поворота плоскости поляризации.

Количественной мерой оптической активности является угол вращения плоскости колебаний поляризованного луча, называемый углом вращения плоскости поляризации. Угол вращения плоскости поляризации на определенной длине волны λ (α_λ) прямо пропорционален концентрации активного вещества c и толщине слоя l , поскольку суммарное вращение определяется числом молекул, которые встречает на своем пути поток света, см. уравнение (1).

Молярное вращение $[\alpha_{\lambda \text{ м}}]$ для толщины слоя раствора 10 см, используемой в приборе для измерения угла вращения определяют из уравнения:

$$[\alpha_{\lambda \text{ м}}] = [\alpha_\lambda] \cdot M / 100, \quad (3)$$

где M – молярная масса оптически активного вещества, г / моль.

Для определения концентрации оптически активного вещества по углу вращения считают, что удельное вращение равно углу вращения (выраженному в градусах) в слое раствора при 20 °С (293 К) и при длине волны желтой линии натрия $\lambda = 589,3$ нм (или зеленой линии ртути $\lambda = 561,1$ нм). Зная угол вращения, удельное вращение и толщину слоя раствора, легко рассчитать концентрацию раствора.

Определение углов вращения α_λ проводится при помощи поляриметра, схема которого представлена на рис. 3.

Основными частями поляриметра являются поляризатор 1 и анализатор 3, которые представляют собой призмы Николя. Анализатор может вращаться вокруг оптической оси прибора, что позволяет измерять угол поворота плоскости поляризации.

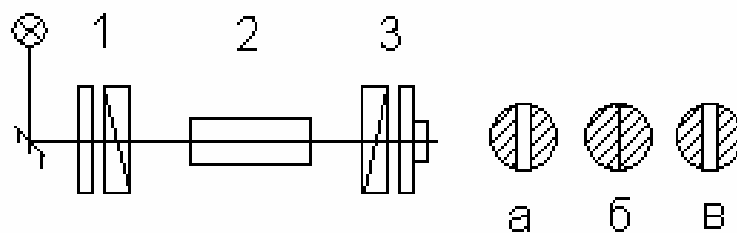


Рис. 3. Схема поляриметра.

В используемом поляриметре типа П-161 применен принцип уравнивания яркостей разделенного на три части поля, которые отличаются по яркости (см. рис. 3, а, б, в). Если между анализатором и поляризатором ввести кювету 2 с оптически активным веществом, то равенство яркостей поля нарушится. Вращая анализатор 3, выравнивают яркости полей. Разностью двух отсчетов, соответствующих равенству яркостей трех частей поля с оптически активной жидкостью и без нее, определяется угол поворота анализатора, который совпадает с углом поворота плоскости колебаний поляризованного луча.

Приборы и реактивы:

1. Поляриметр П-161;
2. Стандартные растворы оптически активного вещества сахарозы: 5, 10, 15, 20 масс. % растворы;
3. X_1 , X_2 , X_3 , X_4 – растворы сахарозы, с неизвестной концентрацией, подлежащей определению;
4. Фильтровальная бумага;
5. Дистиллированная вода;
6. Химический стакан для слива растворов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с устройством поляриметра. Проверить положение нулевой точки в отсутствие поляриметрической кюветы в приборе. Полутеневое положение (рис. 3,б) должно соответствовать нулю по шкале поляриметра (нулевое положение поляриметра.).

2. При наполнении кюветы необходимо следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Чтобы правильно заполнять кювету без пузырьков воздуха, предварительно необходимо научиться наполнять ее водой. Кювету следует наполнять так, чтобы жидкость образовывала у верхнего среза трубки выпуклый мениск, затем осторожно надвинуть сбоку покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. Повторить опыт по заполнению кюветы водой 2 – 3 раза, добиваясь отсутствия пузырьков через некоторое время после заполнения. Осторожно вращая анализатор, добиться равномерного затемнения оптических полей. Отсчет угла вращения (α) следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при повороте

соответствующих колец на зрительной трубке поляриметра. Снять нулевой отсчет.

3. Промыть кювету небольшим количеством 5%-ного раствора сахарозы и заполнить кювету этим раствором. Заполненную трубку протереть снаружи фильтровальной бумагой, обращая особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих концы трубки. Поместить ее в поляриметр. Измерение углов вращения 5, 10, 15 и 20 %-ного растворов сахарозы повторить несколько раз и определить среднее значение $\alpha_{\text{ср}}$ для каждого стандартного раствора.

Угол поворота анализатора отсчитывается следующим образом (см. рис. 4).

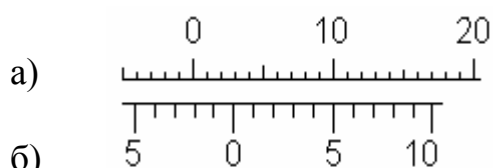


Рис. 4. Шкала в окуляре поляриметра.

Число целых градусов определяют по последнему делению шкалы (а) справа от нуля (положительный угол вращения «+») или слева (отрицательный угол вращения «-»). Десятые доли градуса на правой (левой) части шкалы (б) по делению, совпадающему в данном положении с каким-либо делением шкалы (а). Определение угла повторить 2 – 3 раза.

4. В полученные значения углов ввести поправку, найденную при заполнении кюветы водой. Получить у преподавателя растворы сахарозы неизвестной концентрации. Измерив угол вращения исследуемого раствора, определить его концентрацию по калибровочному графику.

5. Рассчитав средние значения углов для стандартных растворов сахарозы (5, 10, 15, 20 %) построить калибровочный график зависимости углов вращения от концентрации растворов сахарозы.

6. Рассчитать неизвестную концентрацию сахарозы, используя среднюю концентрацию C_{10} и измеренный угол вращения раствора с неизвестной концентрацией (например, C_{X2}).

$$\text{Так как } \alpha_{10} = [\alpha] \cdot C_{10} \cdot l \text{ и } \alpha_{X2} = [\alpha] \cdot C_{X2} \cdot l,$$

$$\text{то } \alpha_{10} / \alpha_{X2} = [\alpha] \cdot C_{10} \cdot l / [\alpha] \cdot C_{X2} \cdot l,$$

$$\text{отсюда } C_{X2} = C_{10} \cdot \alpha_{X2} / \alpha_{10}.$$

Оценить отклонение расчетного значения C_X от величины, найденной по графику.

Литература

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества, М. – Высшая школа, 1978 г.
2. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. – М: Мир, 1975 г. С. 129-139.

3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 3. "Химическая связь, строение и свойства молекул", раздел 3.3. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2004 г. www.de.ifmo.ru

Лабораторная работа № 7

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКИ

Теоретическая часть

Полупроводниковые материалы имеют огромное практическое значение наряду с металлами и диэлектриками. В большинстве своем промышленные полупроводниковые материалы – кремний, германий, селен, фосфид галлия, арсенид галлия, сульфид свинца и ряд других – это твердые тела с упорядоченной, кристаллической структурой.

Наиболее характерной особенностью полупроводников является значительная зависимость электропроводности от температуры и от концентрации определенных примесей.

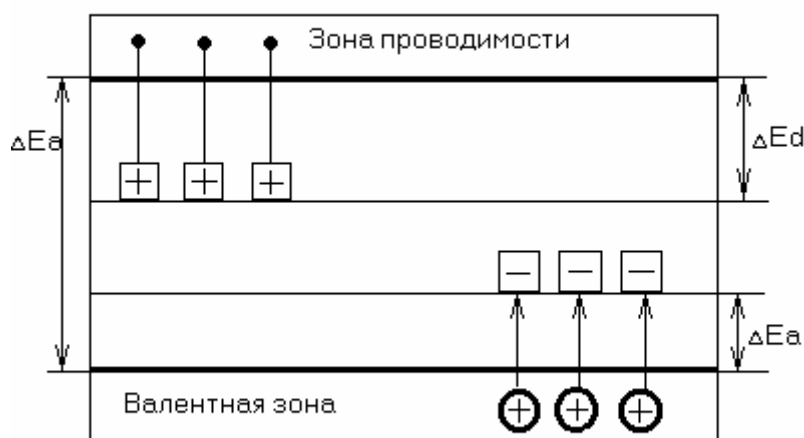


Рис. 1.

Электрофизические свойства полупроводников трактуются на основе зонной теории твердого тела. В основе зонной теории лежит представление об энергетических зонах (см. рис. 1). При образовании кристалла дискретные уровни энергий электронов в атоме объединяются в зоны разрешенных значений энергии. Они разделены интервалом энергий ΔE_a , которыми электроны обладать не могут. Этот интервал энергий носит название запрещенной зоны.

Энергетическая зона, соответствующая электронам, осуществляющим ковалентную связь между атомами, носит название валентной зоны. Эти электроны при достаточном возбуждении могут покинуть пару взаимодействующих атомов и перейти в зону проводимости, где электроны способны перемещаться по кристаллу под действием электрического поля. На месте ушедшего электрона образуется положительно заряженная вакансия, так называемая “дырка”.

Если в кристаллическую решетку вводится атом с числом валентных электронов, большим, чем у атома, образующего кристалл, то внедренный атом действует как донор электронов. Полупроводник, в который введена донорная примесь, называют электронным, или полупроводником n-типа. Если число валентных электронов у примеси меньше, чем у атомов, образующих кристалл, то примесные атомы являются ловушками для свободных электронов и поставщиками свободных дырок. Это акцепторные примеси, и такой полупроводник называют дырочным, или p-типа.

Введение в кристалл определенных примесей приводит к появлению в запрещенной зоне дополнительных уровней акцепторного или донорного типа. Донорный уровень располагается ближе ко дну зоны проводимости, а акцепторный уровень – к потолку валентной зоны.

Для перехода электрона с донорного уровня в зону проводимости требуется затратить значительно меньше энергии, чем для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости ($\Delta E_d < \Delta E_a$). Введение такой примеси в полупроводник приводит к повышению концентрации электронов в зоне проводимости, а значит, к повышению электропроводности полупроводника.

Аналогично, в случае акцепторной примеси переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень приводит к появлению в валентной зоне положительных вакансий, дырок, которые могут перемещаться по кристаллу, обеспечивая проводимость, но уже не электронного, а дырочного типа.

Названные переходы могут происходить под действием квантов света достаточной энергии, и, следовательно, частоты (внутренний фотоэффект).

Изменение электропроводности под действием света определяется уравнением:

$$\Delta\sigma = e \cdot \mu \cdot \Delta n, \quad (1)$$

где Δn – изменение концентрации носителей заряда (электронов или дырок).

Сомножитель μ представляет собою подвижность носителей заряда. Эта характеристика численно равна средней скорости, которую приобретают носители в электрическом поле напряженностью 1 В/см.

Физические свойства, такие как электропроводность, фотопроводимость, теплопроводность, подвижность носителей заряда, во многом

определяются совершенством структуры полупроводника.

Нарушение структуры может быть также связано с наличием различных микродефектов. Нарушения, например, могут быть вызваны атомами (или ионами) решетки, находящимися не в узлах решетки, а в междоузельном пространстве (рис. 2,а), а также пустыми узлами (вакансиями), образовавшимися в результате удаления из узла атома (или иона) – рис. 2,б.

Вакансии, возникающие за счет ухода из узлов решетки на поверхность кристалла атомов, называют дефектами по Шоттки. Парный дефект (вакансия плюс междоузельный атом, возникший за счет перехода атома из узла решетки в междоузлие) называют дефектом по Френкелю.

Беспорядок создают и чужеродные атомы или ионы, внедренные в кристаллическую решетку и расположенные в междоузлиях (рис. 2,в) или узлах решетки, замещая собой собственные атомы или ионы решетки (рис. 2,г). Все эти нарушения играют роль примесей.

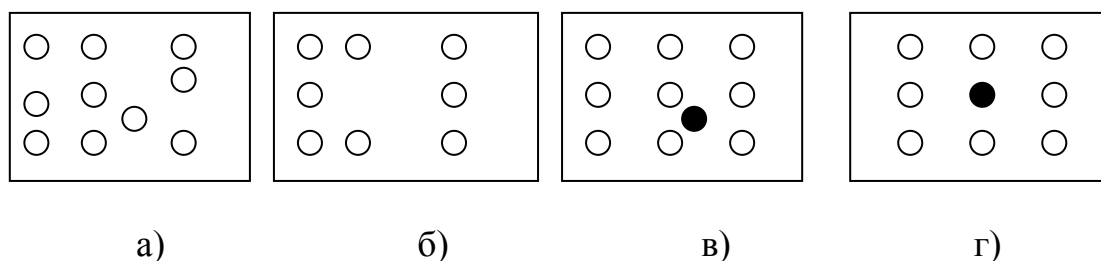


Рис. 2. Виды дефектов кристаллической структуры.

К примеру, если стехиометрический кристалл хлористого натрия (диэлектрик) нагреть в атмосфере паров натрия, то в кристалл попадет избыточное количество атомов натрия. Ионизируясь, атомы натрия займут катионные узлы. Одновременно образуются вакансии – свободные узлы на месте ионов хлора. Электрон, освобождающийся при ионизации атома натрия, захватывается вакансией, образуя так называемый F-центр. Отношение $Na:Cl$ становится больше единицы, и хлористый натрий становится нестехиометрическим соединением.

В бинарных полупроводниках, таких как CdS , ZnO , PbS и др., отклонение от стехиометрии может происходить за счет собственных атомов. Избыток атомов серы против стехиометрии, например, в PbS , приводит к возникновению вакансий в решетке из атомов свинца, что приводит к появлению дырочной проводимости. При избытке атомов свинца возникают дефекты по Френкелю, и возникает электронная проводимость.

Сульфид свинца PbS под действием квантов света, частота которых лежит в инфракрасной области, изменяет свою электропроводность. Возрастание электропроводности связано с явлением внутреннего фотоэлектрического эффекта.

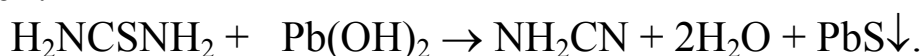
Полупроводниковые соединения применяются при изготовлении фотодиодов, сопротивлений и выпрямителей. В частности, сульфид свинца в виде тонких пленок используется при создании чувствительных элементов приборов ночного видения.

В настоящее время полупроводниковые пленки получают разными способами: эпитаксиальным наращиванием, осаждением из газовой фазы, испарением в вакууме с последующей конденсацией на подложке, а также химическим осаждением. В данной работе для получения полупроводниковой пленки сульфида свинца PbS используется метод химического осаждения.

Экспериментальная часть

Цель работы – получение полупроводниковых пленок сульфида свинца методом химического осаждения на подложки из растворов с различным отношением тиомочевины и ацетата свинца; измерение сопротивления пленок в исходном состоянии и при облучении квантами света.

Реакция получения сульфида свинца идет в два этапа: сначала образуется промежуточное комплексное соединение тиокарбамида и гидроксида свинца, которое затем медленно разлагается на цианамид, воду и сульфид свинца. В целом реакция записывается следующим образом:



Приборы и реактивы:

1. Мегаомметр типа F-4101;
2. Магнитная мешалка;
3. Лампа накаливания (100 Вт);
5. Сушильный шкаф;
6. Химические стаканы на 50, 100 мл;
7. Фильтровальная бумага;
8. Реактивы: 10 %-ный раствор щелочи; 0,42 и 1,5 М растворы тиомочевины ($\text{NH}_2(\text{CS})\text{NH}_2$); 1,78 и 5 М растворы гидроксида калия (KOH); 0,21 и 1 М растворы ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Порядок выполнения работы:

Получить у лаборанта две подложки из стекла. Тщательно промыть их с мылом и закрепить в держателях. Затем каждое стекло обезжирить погружением на 0,5 – 1 мин в 10 %-ный раствор щелочи (соблюдать осторожность!), промыть в дистиллированной воде и осушить фильтровальной бумагой. Приготовленные, описанным выше способом, подложки оставить на фильтровальной бумаге.

Получение пленки № 1

1. В чистый химический стакан емкостью 100 мл поместить магнитную мешалку и отобрать из бюреток 5 мл 1,5 М раствора тиомочевины и 15 мл 1 М раствора ацетата свинца. Затем прилить 20 мл дистиллированной воды и поставить стаканчик в центр обогреваемой поверхности магнитной мешалки. Рукояткой "Скорость вращения магнита" осторожно отрегулировать скорость вращения вертушки так, чтобы образовалась незначительная вогнутая вращающаяся поверхность жидкости. Закрепить держатель со стеклянной пластинкой вертикально таким образом, чтобы пластинка погрузилась на 2-3 мм в жидкость под небольшим углом ($10 - 20^\circ$) к касательной вращения. Опустить термометр в раствор и закрепить его в штативе.

2. Включить обогрев магнитной мешалки.

3. Во второй стаканчик ($V = 50$ мл) отобрать 8 мл 5 М раствора щелочи (KOH). После того как температура поднимется до $35-40^\circ\text{C}$ ($308 - 313$ К), осторожно в течение 0,5 – 1 мин добавить в первый стаканчик приготовленную щелочь KOH (сначала раствор приобретает молочный цвет, который через некоторое время темнеет).

Время опыта 15 – 20 мин с момента подъема температуры до $35-40^\circ\text{C}$.

Внимание! Во время проведения осаждения сульфида свинца необходимо следить за скоростью вращения мешалки. По мере накопления осадка увеличивается сопротивление вращению мешалки, поэтому необходимо равномерно увеличивать скорость вращения. Если не следить за процессом, то возможна остановка перемешивания из-за накопления и слипания осадка на дне. В этом случае пленка получается неравномерной и прозрачной. Такая пленка непригодна для проведения измерений.

4. После появления плотного непрозрачного слоя сульфида свинца выключить мешалку. Вынуть держатель с пластинкой и смыть с неё под струёй водопроводной воды хлопья сульфида свинца. Можно осторожно очистить поверхность кусочком мокрой фильтровальной бумаги. Не касаясь поверхности с нанесенным слоем, отделить пластинку от держателя и поместить в термостат. Сушить при $100 - 120^\circ\text{C}$ ($373 - 393$ К) в течение 20 мин.

Получение пленки № 2

1. Включить нагреватель магнитной мешалки.

2. В чистый химический стакан ($V = 100$ мл) поместить магнитную вертушку и отобрать из бюреток 15 мл 0,42 М раствора тиомочевины и 15 мл 0,21 М раствора ацетата свинца. Поместить стаканчик на обогреваемую поверхность магнитной мешалки и отцентрировать вращение вертушки (см. получение пленки № 1). Затем в стаканчик поместить пластинку на держателе под углом $10 - 20^\circ$ к касательной

вращения жидкости примерно на 2 – 3 мм выше поверхности жидкости. Закрепить термометр и подождать, пока температура раствора поднимется до 318 – 323 К.

3. Во второй химический стакан ($V = 50$ мл) налить 15 мл 1,78 М раствора КОН. После того как температура достигнет 45 – 50 °С (318 – 323 К), осторожно в течение 0,5 – 1 мин влить этот раствор в первый стакан.

Внимание! Следить за скоростью вращения магнитной мешалки.

Время опыта (15 – 20 мин) определяется с момента подъема температуры до 45 – 50 °С (318 – 323 К).

4. После появления плотного непрозрачного слоя сульфида свинца, выключить мешалку и обогреть.

5. Промыть (аналогично пленке №1) и поместить пластинку в сушильный шкаф; время сушки составляет 20 мин при 100 – 120 °С (373 – 393 К).

6. Под руководством лаборанта ознакомиться с работой на мегаомметре и измерить сопротивление пленок без освещения и при освещении лампой.

Примечание:

1. Расстояние между контактами при измерении сопротивления не должно быть более 2 мм.

2. Если получившиеся пленки сульфида свинца прозрачны, дальнейшие измерения не проводить.

3. Стаканы, держатели, стекла должны быть без следов сульфида свинца. Металлические держатели тщательно очищают наждачной бумагой. Следы PbS являются катализатором процесса и приводят к нарушению условий, результатом чего может быть быстрое осаждение осадка PbS, так что пленка на подложке не образуется. Пленка в этом случае образуется лишь на поверхности химического стаканчика.

4. Стаканы и стекла отмываются (в тяге!) в растворе соляной кислоты HCl (2 – 3 капли кислоты), а затем промываются водой.

Обработка результатов

1. По количеству введенных реагентов (ацетата свинца и тиомочевины) рассчитать атомное отношение Pb : S.

2. Найти $\Delta R/R$ – изменение сопротивления пленок при освещении.

3. Объяснить полученные результаты на основе зонной теории.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 1984 г.

2. Новиков А.Ф. и др. Пособие по самостоятельному изучению разделов курса "Общая химия" для студентов инженерных

специальностей (Конденсированное состояние вещества. Основы теории протекания химических процессов). Учебное пособие. – Изд ЛИТМО, 1989 г.

3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник по курсу химии, глава 4. "Строение и свойства вещества в конденсированном состоянии", раздел 4.6. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г. www.de.ifmo.ru

Лабораторная работа № 10

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Теоретическая часть

Адсорбция (от лат. ad – на, при и sorbeo – поглощаю) – это явление, состоящее в увеличении концентрации газа или растворенного в жидкости вещества у поверхности раздела фаз.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, адсорбируемое поверхностью вещество – адсорбатом.

Количественной характеристикой адсорбции является превышение количества молей адсорбата, относимое к единице площади поверхностного слоя адсорбента, по сравнению с исходным количеством молей адсорбата в объеме до начала процесса адсорбции.

Обычно используют твердые адсорбенты, поверхность которых сильно развита. В связи с этим используют понятие удельной поверхности, ее определяют как отношение суммарной площади поверхности адсорбента к объему, занимаемому веществом адсорбента, а чаще – к массе его:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{общ}} / m . \quad (1)$$

Поэтому и адсорбцию из раствора на твердой поверхности относят как правило не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента, и эту величину называют удельной адсорбцией A .

Удельную адсорбцию из раствора на поверхности находят по разности концентраций этого вещества в растворе до начала и после окончания процесса адсорбции:

$$A = (C_0 - C) \cdot V / m , \quad (2)$$

где A – удельная адсорбция, моль / г; C_0 – концентрация раствора адсорбируемого вещества до адсорбции (моль/л); C – равновесная

концентрация раствора после адсорбции (моль/л); V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – масса твердого адсорбента, г.

Процесс адсорбции принято характеризовать зависимостью удельной адсорбции от концентрации адсорбата при строго фиксированной температуре – это так называемая изотерма адсорбции, см. рис. 1,б (на рисунке адсорбция обозначена как Γ).

Явление адсорбции связано с тем, что между поверхностью адсорбента и адсорбируемым веществом действуют силы межмолекулярного взаимодействия в результате того, что приграничный слой адсорбата обладает некоторой избыточной энергией – свободной поверхностной энергией. Величина поверхностной энергии, приходящаяся на единицу площади, называется поверхностным натяжением и обозначается σ . В результате притяжения поверхностью адсорбента находящихся вблизи нее молекул адсорбата общая энергия системы уменьшается, следовательно, процесс адсорбции энергетически выгоден.

Вещества, понижающие при адсорбции свободную поверхностную энергию, называются положительными поверхностно-активными веществами (ППАВ), а те, которые повышают ее – отрицательными поверхностно-активными веществами (ОПАВ), или инактивными ПАВ. И те и другие характеризуются изотермами поверхностного натяжения (см. рис. 1,а).

Рис. 1,а. Изотерма поверхностного натяжения

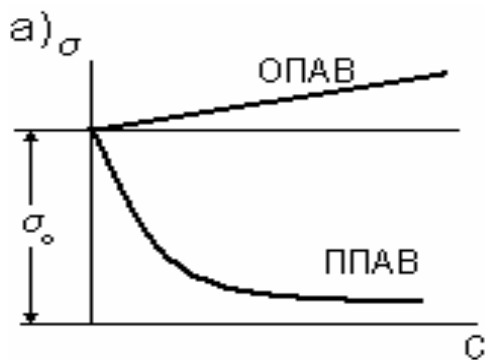
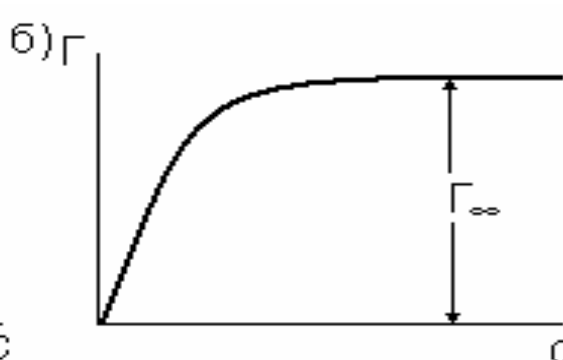


Рис.1,б. Изотерма адсорбции



Обратный адсорбции процесс, при котором адсорбированные частицы удаляются с поверхности адсорбента, называют десорбцией.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбата и адсорбента различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция, которая имела в виду до сих пор, обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, она не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата и образованием химической связи. Физическая адсорбция может быть как монослойной (с образованием поверхностного слоя толщиной в одну молекулу), так и многослойной.

При химической адсорбции между частицами, составляющими вещество адсорбента, и молекулами адсорбата образуется химическая связь, таким образом, адсорбцию этого типа можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена приповерхностным слоем. В некоторых случаях на одной и той же поверхности может происходить адсорбция обоого типа одновременно.

Как видно из рис. 1,б, удельная адсорбция сначала быстро растет, затем, с повышением концентрации ее рост замедляется, достигая некоторого предельного значения A_{∞} (Γ_{∞}), что связано с образованием предельно насыщенного адсорбционного слоя на поверхности.

Если адсорбированные молекулы образуют монослой с наиболее плотной упаковкой, то число молекул, помещающихся на единице поверхности, определяется только эффективной площадью сечения молекулы и не зависит от природы поверхности; поэтому для вычисления $S_{уд}$ можно использовать величину предельной адсорбции A_{∞} , найденную для границы раствор – твердое тело.

$$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot q \quad [м^2 / г], \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро ($моль^{-1}$); q – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата ($м^2$).

Если известно предельное значение удельной адсорбции A_{∞} на поверхности раздела жидкость – твердое тело, то можно определить величину удельной поверхности твердого адсорбента – $S_{уд}$, то есть площади, приходящейся на 1 г адсорбента.

Механизм сорбционного процесса

Рассмотрим механизм сорбции на примере адсорбции вещества на поверхности твердого тела из раствора. Простейшая схема адсорбционного процесса для адсорбента, содержащего только один тип адсорбционных центров, предполагает, что каждый такой центр может сорбировать только одну молекулу.

Ленгмюр, основываясь на положениях разработанной им теории, вывел уравнение изотермы адсорбции:

$$A = A_{\infty} \cdot k \cdot C / (1 + k \cdot C), \quad (4)$$

где A – удельная адсорбция ($моль/см^2$); A_{∞} – предельная (максимальная) удельная адсорбция; C – равновесная концентрация растворенного вещества ($моль/л$); k – константа, зависящая от природы адсорбента и адсорбируемого вещества.

Уравнение Ленгмюра дает возможность определить предельную адсорбцию в мономолекулярном слое. Адсорбция растворенного вещества из раствора на твердой поверхности является весьма сложным процессом,

так как в этом случае имеет место взаимодействие трех компонентов: твердого адсорбента, растворителя и растворенного вещества. На твердой поверхности может происходить адсорбция молекул как растворенного вещества, так и растворителя; при прочих равных условиях активнее адсорбируется то из этих двух веществ, у которого энергия взаимодействия с твердым телом выше.

Различие в энергиях взаимодействия частиц растворителя и адсорбента проявляется в способности растворителя смачивать поверхность твердого тела. В зависимости от способности твердого тела смачиваться жидкостями разной природы различают два типа поверхностей: гидрофильные, избирательно смачиваемые водой, и гидрофобные, водой не смачиваемые, но избирательно смачиваемые неполярными жидкостями (в частности, маслами).

Гидрофильными поверхностями обладают силикагель, глина, мел, стекло; гидрофобными – уголь, металлы, парафин и т. д.

Для вычисления удельной адсорбции растворенного вещества из раствора на твердой поверхности можно воспользоваться эмпирическим уравнением изотермы адсорбции, предложенным Г. Фрейндлихом:

$$A = k \cdot C^{1/n}, \quad (5)$$

где A – удельная адсорбция, моль/г; C – равновесная концентрация адсорбируемого вещества в растворе, моль/л; k и n – эмпирические константы, причем $n > 1$.

Это уравнение описывает неограниченное увеличение адсорбции при соответствующем возрастании концентрации, что очевидно не отвечает опыту; поэтому оно справедливо только для начальных участков изотермы, достаточно далеко отстоящих от предела адсорбции.

Для нахождения констант в эмпирическом уравнении Фрейндлиха его представляют в логарифмическом виде:

$$\lg A = \lg k + (1/n) \cdot \lg C. \quad (6)$$

Построив график зависимости $\lg A = f(\lg c)$, находят $\lg k$ как начальную ординату, а $1/n = \operatorname{tg} \alpha$ – угловой коэффициент уравнения прямой линии, см. рис. 3 (на рисунке величина адсорбции A обозначена как x/m).

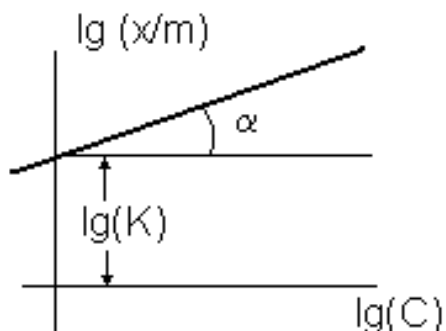


Рис.3 Логарифмический график изотермы адсорбции Фрейндлиха.

С помощью логарифмического графика можно определить пределы применимости эмпирического уравнения Фрейндлиха: точки лежат на прямой лишь в той области концентраций, где уравнение справедливо (начальный участок кривой на рис. 1,б).

Экспериментальная часть

Цель работы – определить предельное значение удельной адсорбции уксусной кислоты и рассчитать удельную поверхность активированного угля как твердого адсорбента.

Приборы и реактивы:

1. Четыре конические колбы на 100 мл;
2. Растворы уксусной кислоты с исходной концентрацией $c_0 = 0,1\text{M}$; $0,5\text{M}$; $0,8\text{M}$; $1,1\text{M}$;
3. Активированный уголь БАУ – четыре навески по 400 мг;
4. Четыре бюретки на 25мл;
5. Пипетки на 25мл.

Порядок выполнения работы:

1. В четыре сухие конические колбочки поместить взвешенные на технических весах равные навески угля по 400 мг.

2. Залить каждую навеску угля соответствующими растворами уксусной кислоты CH_3COOH четырех концентраций ($0,1\text{ M}$; $0,5\text{ M}$; $0,8\text{ M}$; $1,1\text{ M}$) по 25 мл раствора в каждую колбу, содержимое колб перемешать и отметить время начала процесса адсорбции. Затем каждый из имеющихся растворов кислоты разбавить в два раза водой, то есть исполь-

Таблица 1

Номера колб	1	2	3	4
Концентрация кислоты, моль / л				
Время начала адсорбции, (ч, мин)				
Время окончания адсорбции, (ч, мин)				

зую пипетку емкостью 25 мл, в колбы с углем и кислотой долить по 25 мл воды; содержимое колб тщательно перемешать (таким образом, общий объем кислоты станет равным 50 мл). В табл. 1 записать соответствующие концентрации растворов, время начала, а затем – конца адсорбции.

3. В процессе адсорбции растворы с углем в колбочках периодически встряхивать. 4. По истечении указанного в задании времени адсорбции (примерно 30 мин) растворы из колб отфильтровать через бумажные фильтры, причем первые 10 – 15 мл фильтрата слить в химический стакан. Этим раствором сполоснуть колбу, в которую затем собрать фильтрат, так как в первых порциях фильтрата концентрация кислоты понижена вследствие адсорбции ее на фильтровальной бумаге.

5. Определить равновесные концентрации растворов кислоты после адсорбции. Для этого из каждой пробы фильтрата отобрать в чистые колбы 2 – 3 пробы по 5 мл и титровать 0,1 М раствором едкого натра с фенолфталеином в качестве индикатора до получения совпадающих результатов.

Обработка результатов

По экспериментальным данным рассчитать удельную адсорбцию и записать результаты вычислений в табл. 2.

1. Для этого по формуле (7) определить равновесную концентрацию кислоты по завершении процесса адсорбции:

$$C_k = 0,1 \cdot V_{щ} / 5, \quad (7)$$

где $V_{щ}$ – объем щелочи, израсходованной на титрование 5 мл раствора кислоты после адсорбции на угле, мл.

2. По формуле (2) рассчитать значение удельной адсорбции:

$$A_{\text{эксп.}} = (C_0 - C_k) \cdot V_k / m, \quad (8)$$

где C_0 – концентрация кислоты до адсорбции, моль/л; C_k – равновесная концентрация кислоты после адсорбции, моль/л; V_k – объем раствора кислоты (в нашем случае $V_k = 50$ мл); m – масса адсорбента, г; $A_{\text{эксп.}}$ – удельная адсорбция (найденная опытным путем), моль/г.

3. Построить график изотермы адсорбции $A = f(C_k)$ и ее представление в двойном логарифмическом масштабе $\lg A = \lg C_k$ и найти константы k и $1/n$ в уравнении (6).

График зависимости $\lg A = \lg C_k$ представляет собой прямую линию (см. рис. 3), отсекающую на оси ординат отрезок, численно равный $\lg k$.

Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции на угле.

№№ колб	C_0 , МОЛЬ· Л ⁻¹	$V_{ш}$ мл	C_k , МОЛЬ· Л ⁻¹	$\lg C_k$	A МОЛЬ·Г ⁻¹ ЭКСП.	$\lg A$ ЭКСП.	A МОЛЬ· Г ⁻¹ РАСЧ.	$\lg A$ РАСЧ.	δ , %
1									
2									
3									
4									

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен: $\operatorname{tg} \alpha = 1 / n$. Значение $\lg k$ из графика берут в масштабе оси ординат, а при нахождении $\operatorname{tg} \alpha$ (как отношение катетов выделенного треугольника) нужно учитывать масштабы по обеим осям. Определив значения констант и подставив их в уравнение (6) для всех значений $\lg c_k$, получают расчетные значения $\lg A_{\text{расч}}$; затем потенцируют эти логарифмы, находя, таким образом, значения $A_{\text{расч}}$ для всех четырех опытов.

4. Рассчитать отклонения вычисленных значений $A_{\text{расч}}$ от опытных $A_{\text{эксп}}$ как относительную погрешность – δ , %.

5. Для нахождения предельного значения удельной адсорбции A_{∞} использовать уравнение Ленгмюра (4).

6. Вычислить удельную поверхность твердого адсорбента – площадь, приходящуюся на 1 г адсорбента по формуле (3):

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot q \quad [\text{м}^2 / \text{г}] \quad (9)$$

Для карбоновых кислот, в частности, уксусной, значение q принимают равным $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

Литература

1. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970 г.

2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995.
3. Электронный учебник по курсу химии, глава 8, "Растворы и другие дисперсные системы", раздел 8.4. Центр дистанционного обучения СПб ГУИТМО, 2004 г. www.de.ifmo.ru .

Лабораторная работа № 13*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ (СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ)

Теоретическая часть

В основе седиментационного анализа лежит метод, основанный на определении скорости оседания частиц в жидкой среде под действием силы тяжести P .

Если частица шарообразной формы падает в поле земного тяготения, то сила, действующая на нее, как известно, равна:

$$P = mg = (4/3) \pi r^3 \cdot \rho \cdot g, \quad (1)$$

где m – масса частицы, кг; g – ускорение свободного падения, м/с²; r – радиус частицы, м; ρ – плотность вещества частицы, кг / м³.

Закон Стокса утверждает, что в жидкой среде свободному падению частицы противодействует сила трения поверхности частицы и окружающей ее жидкости:

$$f_1 = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v, \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость среды, Па · с; v – скорость оседания частицы в жидкой среде, м / с.

Потеря в весе частицы, находящейся в жидкости, по закону Архимеда, составляет:

$$\Delta P = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot \rho_1 \cdot g, \quad (3)$$

где ρ_1 – плотность используемой жидкости.

В этом случае сила тяжести f_2 , под действием которой происходит оседание частицы в жидкости, определяется по формуле:

$$f_2 = P - \Delta P = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_1) \cdot g. \quad (4)$$

* Лабораторные работы, отмеченные значком *, могут выполняться и виртуально – на компьютере.

Оказавшись в жидкости, частица начинает двигаться с ускорением. Однако по мере увеличения скорости частицы возрастает и сила сопротивления среды f_1 . В некоторый момент времени эта сила уравнивает силу тяжести, и далее частица оседает уже с постоянной скоростью. Приравнивая эти силы ($f_2 = f_1$), получаем:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = (4/3) \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_1) \cdot g, \quad (5)$$

откуда $v = 2 r^2 \cdot g / 9 \eta$, и $r = \sqrt{9 \eta \cdot v / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)}$. (6)

Скорость седиментации (оседания) частицы прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы, обратно пропорциональна вязкости среды и зависит от $(\rho - \rho_1)$. Если плотность частицы больше, чем плотность жидкости $\rho > \rho_1$, то частица оседает, а при $\rho < \rho_1$ – всплывает.

Собрав все неизменные параметры системы в одну величину K , называемую константой Стокса:

$$K = \sqrt{9 \eta / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)}, \quad (7)$$

получаем зависимость: $r = K \sqrt{v}$. (8)

Это уравнение справедливо для водных суспензий с частицами, имеющими размеры 0,1 – 100 мкм. Однако этот диапазон может меняться в зависимости от соотношения плотностей дисперсных частиц и дисперсионной среды. При сравнительно небольшой разнице этих величин в суспензии наступает так называемое диффузионно-седиментационное равновесие, при котором частицы, имеющие радиус меньше некоторого предела перестают осаждаться. Уравнение 8 позволяет по измерениям скорости движения частиц в жидкости определять некоторый эффективный, или эквивалентный, радиус частиц. Для системы, в которой преобладающее количество частиц имеет одинаковый размер (монодисперсная система), скорость оседания v определяется временем оседания τ :

$$v = h / \tau, \quad (9)$$

где h – высота столба жидкости, из которого оседают частицы.

Другим условием правильности получаемых результатов по распределению частиц по размерам, рассчитанным, исходя из закона Стокса, является наличие агрегативной устойчивости в дисперсной системе – отдельные частицы не должны слипаться. Создание агрегативно-устойчивой системы достигается подбором концентрации и поверхностного заряда частиц дисперсной фазы.

Экспериментальная часть

Цель работы – найти распределение частиц суспензии по размерам и определить процентное содержание фракций различного размера по измерениям скорости приращения веса осевших частиц.

Приборы и реактивы:

1. Торсионные весы;
2. Секундомер;
3. Дистиллированная вода;
4. Порошок, дисперсная система, содержащая частицы различного размера (полидисперсная система), примерно 2 г;
5. Стеклопалочка для перемешивания суспензии.

Порядок выполнения работы:

1. Под руководством лаборанта установить торсионные весы горизонтально по уровню посредством опорных винтов 1 и 2 (рис. 1).

2. Определить исходный вес чашечки, погруженной в дистиллированную воду. С этой целью налить в химический стакан воду до метки и подгрузить в воду чашечку. Затем освободить коромысло весов, повернув на 180° арретир 3, и, вращая ручку 5, нагружать коромысло весов до тех пор, пока подвижная стрелка 4 не достигнет красной черты указателя равновесия. Стрелка 6 укажет на подвижной шкале вес чашечки в воде. Записать результат.

3. Измерить с помощью линейки глубину погружения чашечки h и закрепить коромысло весов арретиром 3.

4. Приготовить суспензию: для этого всыпать порошок в стаканчик с дистиллированной водой и перемешать с помощью стеклопалочки.

5. После 3–5 мин перемешивания поставить стаканчик на подставку торсионных весов.

Внимание! Одновременно с погружением чашечки весов и освобождением коромысла весов арретиром 3 включить секундомер.

6. Первый отсчет по шкале весов сделать через 15 с в момент совмещения стрелки 4 с красной чертой указателя равновесия при вращении ручки 5.

7. Скорость процесса седиментации полидисперсной суспензии максимальна в начале опыта. Поэтому первый и последующие отсчеты проводить через каждые 20 с. По мере приближения к концу опыта (через 10 – 15 мин) время между отсчетами постепенно увеличить до 1,0 – 1,5 мин. Опыт заканчивается через 20 – 30 мин.

8. Записав последний отсчет веса, закрепить коромысло весов арретиром 3. Извлечь чашечку весов и промыть ее водой.

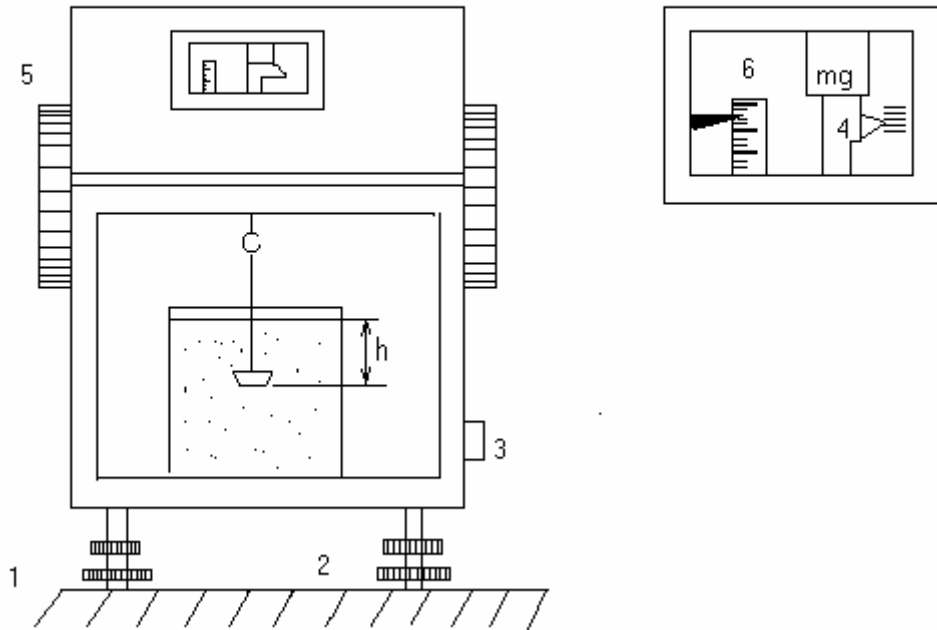


Рис. 1. Торсионные весы с чашечкой, на которой оседают частицы суспензии.

Обработка результатов

1. Данные опыта занести в таблицу 1.
2. По данным таблицы 1 начертить на миллиметровой бумаге кривую седиментации, то есть привеса чашечки в течение времени:
 $\Delta P = P_{\tau} - P_0 = f(\tau)$, см. рис. 2.

Таблица 1

Исходный вес чашечки в воде:

$$P_{H_2O} = \quad (\text{мг})$$

Глубина погружения:

$$h = \quad (\text{м})$$

№№ изм.	Время от начала опыта τ , с	Показания по шкале весов $P(\tau)$, мг	Вес осевших на чашечке весов частиц ΔP , мг	1000/ τ

3. Так как практически невозможно достичь полного осаждения всех частиц, то находят предел, к которому стремится кривая седиментации, по методу Штыхнова. По данным таблицы 1 слева от графика седиментации строится еще одна кривая в координатах $\Delta P = f(A/\tau)$, где A – любое целое число, например, 1000, а τ – время, с. Участок кривой, соответствующий оседанию высокодисперсных фракций, оказывается приблизительно прямолинейным. Через несколько точек этого участка провести прямую до пересечения с осью ординат. Прямая (аб), проходящая через точку пересечения и параллельная оси абсцисс, является пределом седиментационной кривой (см. рис. 2).

4. К седиментационной кривой $\Delta P = f(\tau)$ провести 5–7 касательных (см. рис. 2), отсекающих на оси ординат близкие по величине отрезки (можно заранее отложить на оси ΔP эти отрезки), и из точек касания опустить перпендикуляры на ось абсцисс.

В случае, если некоторые участки кривой седиментации оказываются прямолинейными, то при определении точки касания следует взять максимальное время, соответствующее точке отрыва касательной от кривой (рис. 3).

Перпендикуляры, проведенные из точек касания на ось абсцисс, отсекают на ней отрезки $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и т.д., соответствующие времени полного оседания различных фракций (частиц в определенном интервале радиусов, мкм).

5. По уравнениям (8) и (9) вычислить эквивалентные радиусы частиц, осевших к моментам времени $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и т.д. (см. рис. 2):

$$r = K \sqrt{v} = K \sqrt{h / \tau} \quad [\text{м}], \quad (10)$$

или, переводя в мкм:

$$r = 10^6 \cdot K \sqrt{h / \tau} \quad [\text{мкм}]. \quad (11)$$

Константа K в уравнении (11) находится по такой формуле:

$$K = \sqrt{9 \eta / 2 g \cdot (\rho - \rho_1)} \quad [\text{м}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}], \quad (12)$$

где η – динамическая вязкость воды, равная 0,01 пуаз = 10^{-3} Па · с; ρ_1 – плотность воды, равная 1000 кг/м³; ρ – плотность вещества частиц, равная 6,52 кг / м³; $g = 9,80$ м / с².

5. Измерить длины отрезков (в миллиметрах), отсекаемых касательными на оси ординат, найти их процентную долю от длины отрезка $0a$ (см. рис. 2). Эти величины выражают содержание частиц фракций (в процентах), имеющих размеры в соответствующих интервалах.

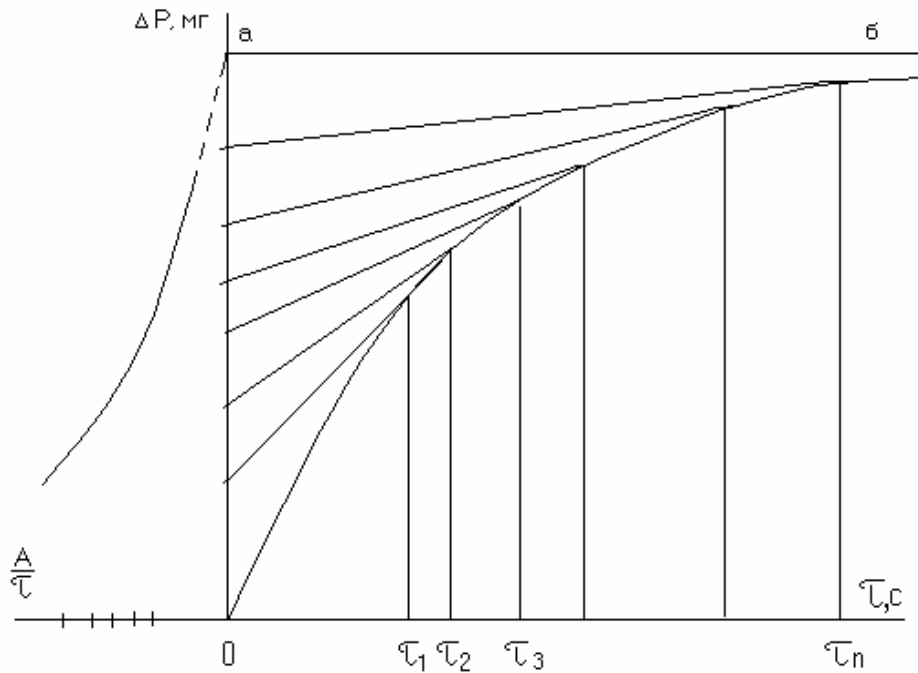


Рис. 2. Примерный вид седиментационной кривой.

Отрезок ординаты от начала координат 0 до точки пересечения первой касательной с осью ΔP , отнесенный к отрезку 0а, соответствует процентному содержанию частиц с радиусом, большим, чем первый рассчитанный радиус. Отрезок от точки а до ближайшей к нему касательной, отнесенный к длине 0а, выражает относительное содержание частиц с радиусом, меньшим минимального радиуса.

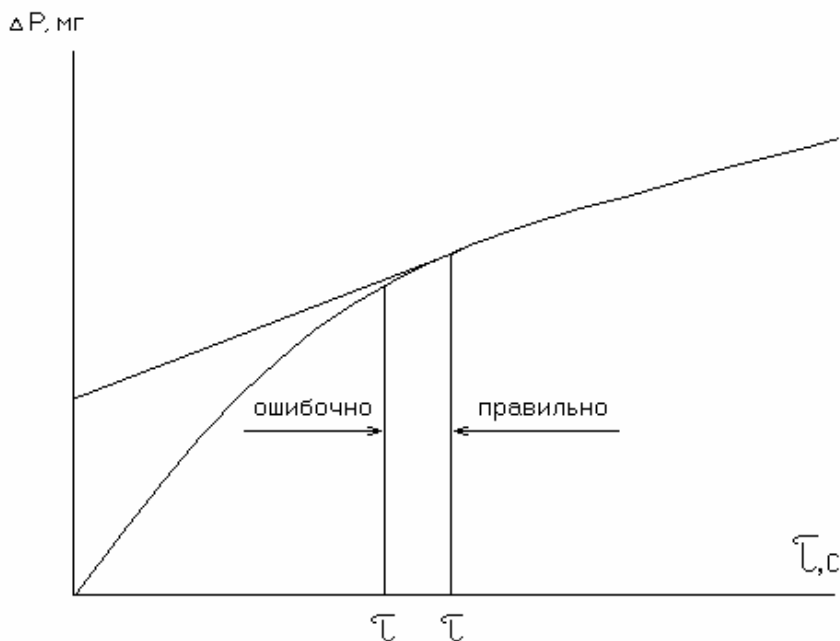


Рис. 3. Пример построения касательной к кривой.

6. Результаты обработки седиментационной кривой, свести в табл. 2.

Таблица 2

Пример оформления результатов

Время оседания τ , с	Интервалы размеров частиц отдельных фракций, мкм	Длины отрезков между касательными, мм	Относительное содержание фракций Q, %
550 – – 1200	$r > 7,71$	21	11,89
	7,71 – 5,22	29	16,39
1200 – – 2200	5,22 – 3,86	60	34,04
	$r < 3,86$	67	37,70
		Длина отрезка $Oa = 177$	Всего: 100 %

7. Исходя из данных табл. 2, построить суммарную кривую распределения: отложить по оси ординат суммарное процентное содержание фракций Q, начиная с наиболее мелких частиц; по оси абсцисс – радиусы частиц, соответствующие большему значению радиуса данной фракции. Например, если в исследуемом порошке мелкая фракция содержит частицы с радиусом менее чем 3,86 мкм и относительное количество ее в дисперсной системе 11,87 %, то по оси абсцисс следует откладывать 3,86 мкм, а по оси ординат – 11,87, если же следующая фракция лежит в пределах 3,87–5,22 мкм и относительное количество ее 16,39 %, то по оси ординат следует взять суммарное процентное содержание обеих фракций, т.е. $Q = 11,87 + 16,39 = 28,26\%$, а по оси абсцисс – 5,22 мкм и т.д.

Типичная кривая распределения представлена на рис. 4.

На суммарной кривой распределения максимальному радиусу частиц соответствует значение $Q = 100\%$.

8. Из суммарной кривой распределения найти величины приращения процентного содержания частиц ΔQ через равные интервалы радиусов Δr . В качестве примера в табл. 3 приведены результаты обработки кривой распределения.

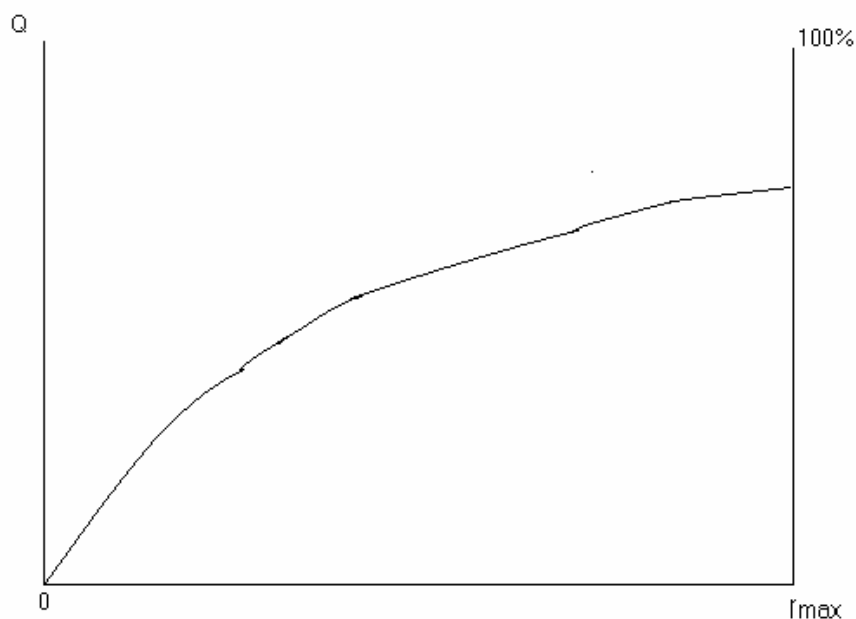


Рис. 4. Примерный вид кривой распределения частиц по размерам.

9. По данным табл. 3 построить дифференциальную кривую распределения (рис.5), откладывая по оси ординат $\Delta Q/\Delta r$, а по оси абсцисс – радиусы. Например, в интервале радиусов от 0 до 2 мкм величина $\Delta Q/\Delta r$ равна 2,5 первый прямоугольник на рис. 5. Второй прямоугольник строят в интервале радиусов от 2 до 4 мкм, и т.д. – до максимального радиуса частиц.

Если интервалы радиусов (Δr) одинаковы, то весовое содержание каждой фракции выразится площадью соответствующего прямоугольника.

Соединив плавной линией средние точки их верхних сторон, получаем дифференциальную кривую распределения (рис. 5).

Максимум на кривой распределения соответствует радиусу частиц преобладающей фракции полидисперсной суспензии.

Таблица 3

Результаты обработки приведенной кривой распределения.

$r, \text{ мкм}$	$Q, \%$	$\Delta r, \text{ мкм}$	$\Delta Q, \%$	$\Delta Q/\Delta r, \%$ %/ мкм
2	5	2	5	2,5
4	15	2	10	5,0
6	30	2	15	7,5

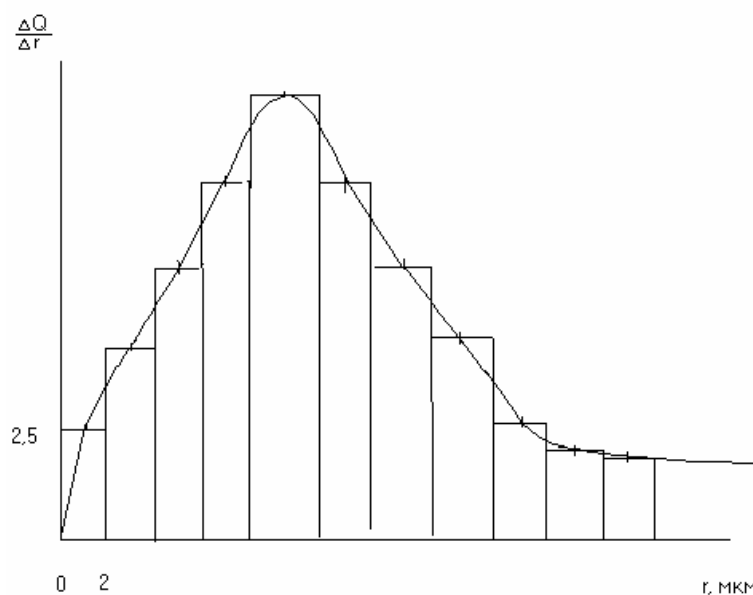


Рис. 5. Примерный вид дифференциальной кривой распределения.

Задание:

Определить радиус преобладающей фракции и ее процентное содержание в суспензии. Сформулировать выводы по работе.

Литература

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976 г., с.73-77.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995.
3. Практикум по физической химии. / Под ред. Н.К. Воробьева – М.: Химия, 1985 г.
4. Электронный учебник и другие учебные материалы по курсу химии, глава 8. "Растворы и другие дисперсные системы", раздел 8.1. Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г. www.de.ifmo.ru
5. Новиков А.Ф., Успенская М.В., Методические материалы к компьютерному тестированию студентов по курсу химии. Учебное пособие. – СПб: Изд. СПбГУИТМО, 2006 г.

Лабораторная работа № 14*

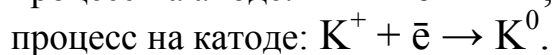
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теоретическая часть

Окислительно-восстановительный процесс, происходящий в растворе или расплаве электролита при пропускании через него электрического тока, называется электролизом. Электрод, соединенный с

отрицательным полюсом источника тока (–), называется катодом; электрод, соединенный с положительным полюсом (+), анодом.

Схему электролиза в общем виде можно представить следующим образом:



Анионы A^- движутся к аноду (как к положительно заряженному электроду), где происходит процесс окисления отрицательно заряженных ионов или молекул воды. Анод электрической цепи является окислителем. Катионы K^+ движутся к катоду (как к отрицательно заряженному электроду), где происходит процесс восстановления положительно заряженных ионов или молекул воды. Катод электрической цепи является восстановителем.

Основные законы электролиза установлены М. Фарадеем.

Первый закон. Масса вещества, выделяемого на электроде при электролизе, прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества:

$$m = k \cdot Q, \quad (1)$$

где m – количество вещества в граммах, Q – количество электричества в кулонах, k – электрохимический эквивалент, равный массе вещества, образующегося при электролизе в результате пропускания через электролит количества электричества 1 Кл.

Так как

$$Q = It, \quad (2)$$

где I – сила тока, А; t – время, с.

Следовательно,

$$m = kIt. \quad (3)$$

Второй закон. При пропускании через ряд электролитов равного количества электричества массы выделившихся на электродах веществ, пропорциональны их химическим эквивалентам (эквивалентным массам):

$$m_1 : m_2 : m_3 = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \mathcal{E}_3. \quad (4)$$

Для выделения одного химического эквивалента вещества требуется количество электричества, равное числу Фарадея $F = 96\,485,3$ Кл / моль. Математически обобщив законы Фарадея, получаем:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It. \quad (5)$$

Выход по току B_m – выраженное в процентах отношение массы фактически полученного вещества на электроде $m_{\text{практ}}$ к теоретически вычисленной по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$.

$$B_m = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

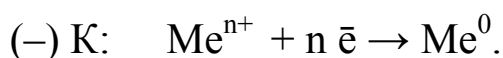
Химические процессы, протекающие при электролизе, сложны и зависят от состава электролита, его концентрации, наличия примесей, температуры, материала электрода и т.д. Однако при этом можно вывести некоторые закономерности.

Восстановительные процессы на катоде

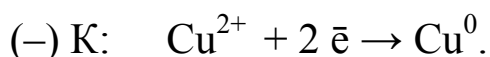
При одной и той же концентрации в первую очередь восстанавливаются катионы, характеризующиеся наиболее высокими значениями электродных потенциалов.

Все катионы металлов можно разделить на три основные группы.

I группа. Катионы металлов, расположенных в конце ряда стандартных электродных потенциалов (после водорода) (Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}), восстанавливаются на катоде в первую очередь.



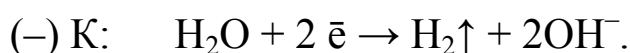
Например, при электролизе водного раствора CuCl_2 на катоде выделяется медь.



Выход по току для таких металлов $B_m = 100\%$.

II группа. Катионы активных металлов Li^+ , Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Tl^{2+} , Al^{3+} , электродный потенциал которых ниже, чем $-0,83 \text{ В}$, из водных растворов не восстанавливаются совсем. Выход по току для этих металлов $B_m = 0$. На катоде происходит восстановление молекул воды с выделением водорода. ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$).

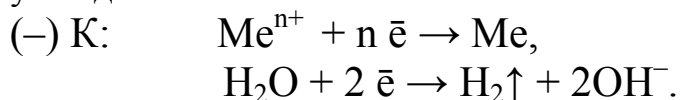
Например, при электролизе водного раствора NaCl на катоде выделяется водород:



В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и OH^- .

III группа. Катионы металлов средней активности Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , имеющие электродный потенциал, сравнимый со значением потенциала восстановления воды $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$,

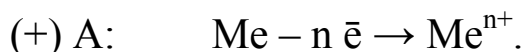
восстанавливаются на катоде, но параллельно с этим идет восстановление молекул воды:



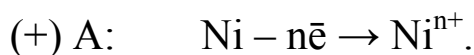
Выход по току для этих металлов $B_m < 100\%$ и зависит от величины электродного потенциала металла и концентрации его ионов в растворе. Чем больше электродный потенциал металла и чем больше его концентрация, тем выше выход по току.

Окислительные процессы на аноде

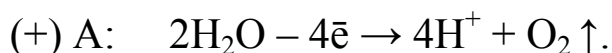
На аноде окисляются отрицательно заряженные частицы. Если анод выполнен из металла (Zn, Ni, Cu, Ag и т.д.), исключая Pt, Au и графит, в окислительно-восстановительную реакцию вступает металл анода и происходит его окисление (т.е. анод растворяется). Такой анод называется активным.



Это вызвано тем, что металлы имеют потенциал окисления значительно ниже, чем требуется для окисления анионов, и даже ниже потенциала окисления воды (+1,223 В). Например, при электролизе водного раствора NiSO_4 с никелевым анодом на аноде, прежде всего, окисляется материал анода.

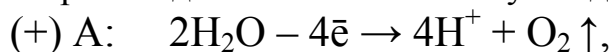


Возможна также побочная реакция окисления воды

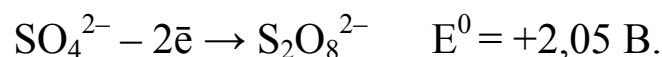


Потенциал окисления воды $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = +1,223 \text{ В}$.

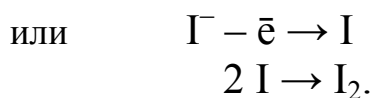
Если анод выполнен из инертного материала (нерастворимый анод) Pt, Au, C, то окислению подвергаются частицы электролита. В обычных условиях окисления кислородсодержащих кислотных остатков, таких как CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , а также ионов F^- , не наблюдается, так как они имеют более высокий электродный потенциал, чем $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$. Например, при электролизе водного раствора NiSO_4 с графитовым анодом происходит окисление молекул воды.



так как окислительно-восстановительный потенциал для реакции



Бескислородные анионы Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} окисляются легче, чем молекулы H_2O , так как их электродный потенциал ниже, чем $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$. Например, при электролизе солей, содержащих ион галогена, на аноде происходит окисление ионов до нейтральных атомов и выделение в свободном состоянии соответствующих галогенов.



Электродный потенциал хлора ($E^0_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = +1,36 \text{ В}$) более положительный, чем у молекул воды ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = +1,223 \text{ В}$). Однако для осуществления реакции иногда требуется намного более высокое напряжение, чем то, которое рассчитывается из электродных потенциалов. Дополнительное напряжение, необходимое для проведения электролиза, называется перенапряжением. По этой причине на аноде всё-таки выделяется не кислород, а хлор, поскольку перенапряжение у кислорода выше, чем у хлора. По-видимому, перенапряжение обусловлено слишком высокой скоростью реакций на электродах. Электроосаждению металлов соответствуют низкие значения перенапряжения, но перенапряжения, соответствующие выделению газообразного кислорода или газообразного водорода, обычно весьма значительны.

Практические применения

Выход по току характеризует степень использования тока. Электролитические ячейки, в которых выход по току $B_m = 100 \%$, используются в качестве кулометров, т.е. электрохимических приборов, которые служат для измерения количества прошедшего через систему электричества, электрохимических интеграторов.

Интеграторы могут использоваться, например, в качестве счетчиков времени.

Электрохимические ячейки, в которых происходит анодное растворение меди и катодное восстановление ионов Cu^{2+} , используются также в качестве управляемых сопротивлений. Собственно управляемым сопротивлением служит слой меди, являющийся катодом или анодом в электролитической ячейке, содержащей раствор CuSO_4 и H_2SO_4 .

Управляемое сопротивление может служить также электрохимической ячейкой памяти (мемистором), в котором хранится информация (количество прошедшего электричества).

На основе использования законов электрохимической кинетики созданы хемотронные диоды (выпрямители), датчики давления и скорости и др.

Экспериментальная часть

Цель работы – ознакомление с основными качественными и количественными закономерностями прохождения окислительно-восстановительных процессов под действием электрического тока.

В работе требуется определить катодный и анодный выход по току при электролизе водного раствора медного купороса CuSO_4 с медными электродами. Схема установки для проведения электролиза представлена на рис. 1.

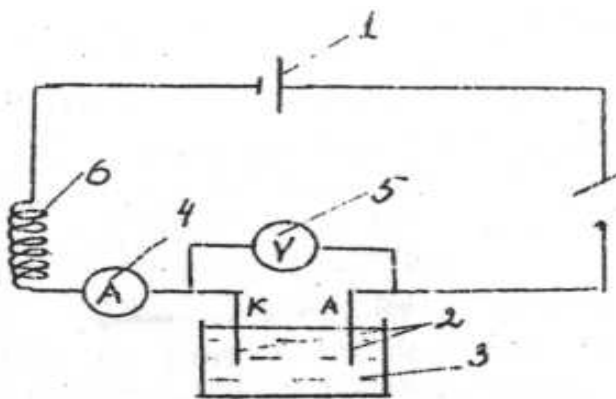


Рис. 1. Схема установки для проведения электролиза:
1 – источник постоянного тока; 2 – медные электроды; 3 – электролизер; 4 – амперметр; 5 – вольтметр; 6 – регулятор силы тока.

Электролитическая ячейка представляет собой раствор CuSO_4 (основной электролит) с добавкой H_2SO_4 (для предотвращения гидролиза CuSO_4) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (для предотвращения выделения H_2 на катоде – в качестве окислителя и O_2 на аноде – в качестве восстановителя).

Приборы и реактивы:

1. Источник постоянного тока;
2. Медные электроды;
3. Электролизер;
4. Амперметр;
5. Вольтметр;
6. Регулятор силы тока;
7. Растворы CuSO_4 , H_2SO_4 , этиловый спирт.

Порядок выполнения работы:

1. Взвесить медные электроды и определить массы $m_{\text{кат}}$ и $m_{\text{ан}}$ на аналитических весах с точностью 0,001 г.

2. Закрепить электроды в крышке электролизера (рабочую поверхность руками не трогать, т.к. электроды обезжирены в щелочном растворе, протравлены в кислоте и обработаны спиртом).

3. Включить источник постоянного тока и при помощи регулятора установить необходимую силу тока (0,7А) и отметить время начала электролиза.

4. Вести электролиз не менее 30 минут, поддерживая все время постоянную силу тока в цепи.

5. По окончании электролиза отключить источник тока, вынуть электроды, промыть проточной водой, просушить сначала фильтровальной бумагой, затем 2 – 5 минут в сушильном шкафу.

6. Определить массы медных электродов ($m_{\text{кат}}^1$ и $m_{\text{ан}}^1$) после проведения эксперимента.

Обработка результатов

1. Полученные экспериментальные данные внести в табл. 1.

Таблица 1

Сила тока, I, А	Продолжительность опыта, t, с	Массы электродов, г				Масса меди, $m_{\text{теор}}$	Выход по току $B_m, \%$	
		катода		анода			катод	анод
		$m_{\text{кат}}$	$m_{\text{кат}}^1$	$m_{\text{ан}}$	$m_{\text{ан}}^1$			

2. Найти изменение массы катода в процессе электролиза:

$$m_{\text{практ, кат}} = m_{\text{кат}}^1 - m_{\text{кат}}$$

3. Найти изменение массы анода в процессе электролиза:

$$m_{\text{практ, ан}} = m_{\text{ан}} - m_{\text{ан}}^1$$

4. Вычислить теоретическую массу меди, подвергшейся электролизу:

$$m_{\text{теор}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}{F} \cdot I \cdot t,$$

где \mathcal{E}_{Cu} – эквивалентная масса меди.

5. Вычислить выход по току B_T на катоде:

$$\hat{A}_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{практ, кат}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

6. Вычислить выход по току B_T на аноде:

$$B_{T,ан} = \frac{m_{\text{практ,ан}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

7. Записать электрохимические процессы на катоде и аноде.

Литература

1. Киреев В.А. Курс физической химии, М, Химия, 1975 г.
2. Практикум по физической химии./ Под ред. Н. К. Воробьева – М.: Химия, 1985 г.
3. Электронный учебник по курсу химии, глава 9. "Электрохимические системы" – Центр дистанционного обучения СПбГУИТМО, 2006 г. www.de.ifmo.ru
4. Угай Я.А. Общая химия. — Л.: Химия, 1986 и след. гг.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л, Химия, 1986 г.
6. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия, 1997г.
7. Новиков А.Ф., Успенская М.В., Указания по самоподготовке к компьютерному тестированию по курсу химии. Учеб. пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2004 г.
8. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980 г.

Лабораторная работа № 15*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Теоретическая часть

Катализ (от греч. *katalysis* — разрушение), изменение скорости химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагирующими веществами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. Реакции с участием катализаторов называются каталитическими. Количество реагирующего вещества, которое может испытать превращение в присутствии определённого количества катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим. Этим каталитические реакции отличаются от индуцируемых, или (сопряженных реакций), когда одна реакция вызывается или ускоряется (индуцируется) другой и происходит необратимое превращение вещества-индуктора.

Процесс катализа имеет некоторые закономерности:

1) Катализатор активно, за счет химических связей или электростатического взаимодействия, участвует в элементарном акте

реакции. Он образует либо промежуточное соединение с одним из участников реакции (многостадийный процесс), либо активированный комплекс, со всеми реагирующими веществами (одностадийный процесс). Активированный комплекс представляет собой неустойчивое промежуточное соединение, для образования которого достаточно лишь ослабить связи атомов в молекулах, а не разорвать их. После каждого химического акта он регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.

2) Участие катализатора в реакции не отражается на ее стехиометрическом уравнении.

3) Катализатор обладает избирательностью (специфичностью) действия, т. е. он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой. Это можно объяснить тем, что для возникновения химической связи требуется соответствие молекулярных орбиталей реагирующих веществ и катализатора по энергии и симметрии.

4) Действие катализатора сводится к понижению энергии активации ΔE_a и изменению стерического фактора, т.е. константы A в уравнении Аррениуса. Так как энергия активации входит в уравнение Аррениуса, определяющее скорость реакции, в виде показателя степени, то небольшое изменение энергии активации приводит к значительному увеличению скорости реакции (на несколько порядков). Как правило, катализатор понижает полную энергию активации химической реакции. Понижение ΔE_a катализатором схематически изображено на рис.1.

5) Катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора, и потому воздействие катализатора не может смещать положение равновесия химической реакции. Вблизи состояния равновесия катализаторы в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакцию.

6) При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет, добавление же ингибиторов уменьшает скорость реакции. Активность катализаторов понижается в результате влияния каталитических ядов, веществ, способных отравлять поверхность гетерогенного катализатора и затруднять доступ реагирующих веществ к его поверхности.

Катализаторы классифицируют исходя из природы реакции, которую они ускоряют, их химического состава или физических свойств. Каталитическими свойствами обладают в той или иной степени практически все химические элементы и вещества – сами по себе или, чаще, в различных сочетаниях. По своим физическим свойствам катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гетерогенные катализаторы – это твердые вещества, гомогенные присутствуют в той же газовой или жидкой фазе, что и реагирующие вещества. Многие гетерогенные катализаторы содержат металлы. Некоторые металлы, особенно относящиеся к VIII группе Периодической системы химических

элементов, обладают каталитической активностью сами по себе; типичный пример – платина. Но большинство металлов проявляют каталитические свойства, находясь в составе соединений; пример – глинозем (оксид алюминия Al_2O_3).

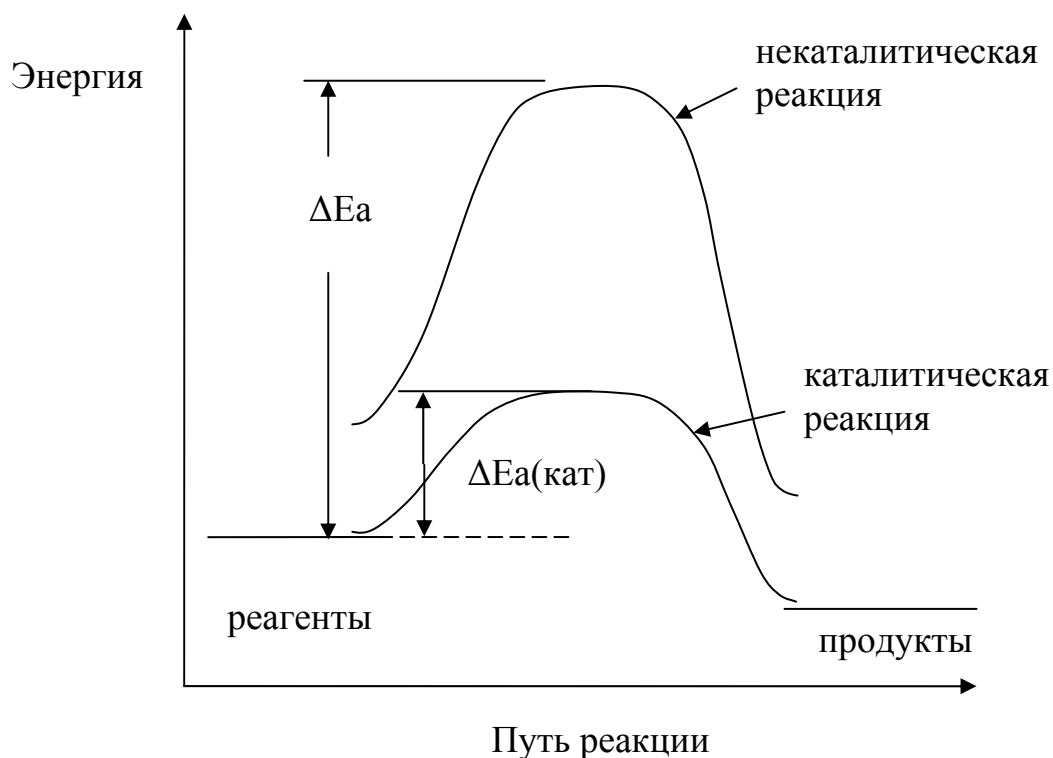


Рис. 1. Энергетические профили каталитической и некаталитической реакций.

Характерным свойством многих гетерогенных катализаторов является большая площадь их поверхности. Твердотельные катализаторы пронизаны многочисленными порами, суммарная площадь которых иногда достигает 500 м^2 на 1 г катализатора. Во многих случаях оксиды, обладающие большой площадью поверхности, служат подложкой, на которой в виде небольших кластеров осаждаются частицы металлического катализатора. Это обеспечивает эффективное взаимодействие реагентов в газовой или жидкой фазе с каталитически активным металлом.

Особый класс гетерогенных катализаторов составляют цеолиты – кристаллические минералы группы алюмосиликатов (соединений кремния и алюминия) с характерной структурой наноразмерных каналов и пор.

Хотя многие гетерогенные катализаторы обладают большой площадью поверхности, обычно они имеют лишь небольшое число активных центров, на долю которых приходится лишь малая часть суммарной поверхности.

Гомогенные катализаторы имеют различную химическую природу – кислоты (H_2SO_4 или H_3PO_4), основания ($NaOH$), органические амины,

металлы, чаще всего переходные (Fe или Rh), в форме солей, металлоорганических соединений или карбониллов.

К катализаторам относятся также ферменты – белковые молекулы, регулирующие биохимические реакции. Активный центр некоторых ферментов содержит атом металла (Zn, Cu, Fe или Mo). Металлосодержащие ферменты катализируют реакции с участием малых молекул (O_2 , CO_2 или N_2). Ферменты обладают очень высокой активностью и селективностью, но работают только при определенных условиях внутри живых организмов. В промышленности часто используют так называемые иммобилизованные ферменты.

Кислотно-основной катализ

Характер промежуточного химического взаимодействия при катализе весьма разнообразен. Обычно различают две группы каталитических процессов: кислотно-основной (гетеролитический) и окислительно-восстановительный (гомолитический). В процессах кислотно-основного катализа происходит промежуточное кислотно-основное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором, например переход протона от катализатора к реагирующим веществам или наоборот. На последующих стадиях протон перемещается в обратном направлении, и катализатор восстанавливает свой состав. При катализе апротонными (не содержащими водород) кислотами взаимодействие осуществляется через свободную пару электронов реагирующего вещества. Примерами кислотно-основного катализа могут служить гидролиз сложных эфиров, ускоряемый кислотами; гидратация олефинов в присутствии фосфорно-кислотных катализаторов; изомеризация и крекинг углеводородов на алюмосиликатных катализаторах; алкилирование; полимеризация и многие другие реакции.

Кислотный катализ. Каталитическая активность большого класса катализаторов обуславливается их кислотными свойствами. Согласно И.Брэнстеду и Т.Лоури, кислота – это соединение, способное отдавать протон. Сильные кислоты легко отдают свои протоны основаниям. Концепция кислотности получила дальнейшее развитие в работах Г.Льюиса, который дал определение кислоты как вещества, способного принимать электронную пару от вещества-донора с образованием ковалентной связи за счет обобществления этой электронной пары. Эти идеи вместе с представлениями о реакциях с образованием карбониевых ионов (производных CH_3^+ и CH_5^+) помогли понять механизм разнообразных каталитических реакций, особенно тех, в которых участвуют углеводороды.

Силу кислоты можно определить с помощью набора оснований, изменяющих цвет при присоединении протона. Оказывается, некоторые

промышленно важные катализаторы ведут себя как очень сильные кислоты. К ним относятся катализаторы реакции привития алкильных групп к ароматическим углеводородам (реакция Фриделя – Крафтса), такие как HCl-AlCl_3 (или HAlCl_4) и алюмосиликаты. Сила кислоты – это очень важная характеристика, поскольку от нее зависит скорость протонирования – ключевого этапа процесса кислотного катализа.

Активность таких катализаторов, как алюмосиликаты, применяющихся при крекинге нефти, определяется присутствием на их поверхности кислот Брэнстеда и Льюиса. Их структура аналогична структуре кремнезема (диоксида кремния), в котором часть атомов Si^{4+} замещена атомами Al^{3+} . Лишний отрицательный заряд, возникающий при этом, может быть нейтрализован соответствующими катионами. Если катионами являются протоны, то алюмосиликат ведет себя как кислота Брэнстеда.

Активность кислотных катализаторов обуславливается их способностью реагировать с углеводородами с образованием в качестве промежуточного продукта карбоний-иона. Эти ионы содержат положительно заряженный углеродный атом, связанный с тремя алкильными группами и/или атомами водорода. Они играют важную роль как промежуточные продукты, образующиеся во многих реакциях с участием органических соединений.

Основной катализ. Активность катализаторов обуславливается их основными свойствами. Давним и хорошо известным примером таких катализаторов является гидроксид натрия, применяющийся для гидролиза или омыления жиров при получении мыла, а один из последних примеров – катализаторы, используемые при производстве полиуретановых пластиков и пенопластов.

Основные свойства перекиси водорода

Перекись водорода H_2O_2 , молярная масса 34,02 г/моль, плотность (тв.) 1465 кг/м³, температура плавления $-0,9$ °С. Энтальпия образования жидкой перекиси водорода $\Delta H_{\text{обр}}^0 = -187,78$ кДж/моль.

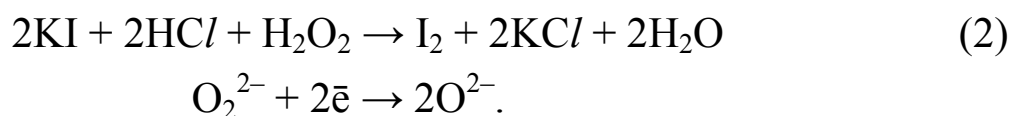
Перекись водорода растворяется в спирте, эфире. Она смешивается с водой во всех отношениях, образуя дигидраты. Стабильность водных растворов H_2O_2 растет с увеличением концентрации ионов гидроксония H_3O^+ и максимальна при рН 3,5–4,5.

Чистая перекись водорода термически устойчива, при $+20$ °С она разлагается со скоростью $\sim 0,5\%$ в год:



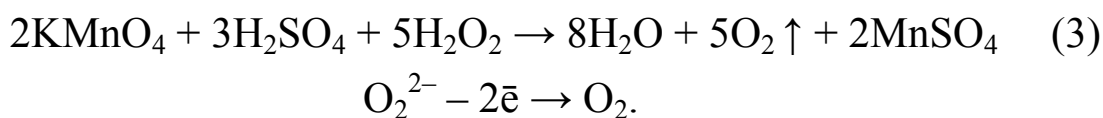
Скорость разложения резко увеличивается под действием света и при нагреве, в определенных условиях разложение H_2O_2 может происходить со взрывом.

Перекись водорода обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Применение перекиси водорода во многих технологических процессах, медицине и других областях основано, прежде всего, на ее окислительных свойствах. Наиболее характерный для перекиси водорода распад в кислой среде может быть представлен уравнением:



Распад по схеме (2) идет со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом.

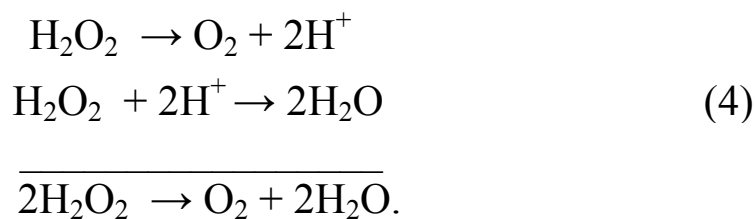
Реже (только под действием некоторых сильных окислителей) H_2O_2 проявляет свойства восстановителя согласно уравнению:



Каталитическое разложение перекиси водорода

Ускоряющее действие на разложение перекиси водорода оказывают твердые катализаторы (стекло, многие металлы, в частности, платина, соли и окислы металлов, уголь и проч.). На течение каталитической реакции разложения перекиси водорода влияют состояние поверхности катализатора, кислотность (значение pH) среды и каталитические яды. Сильными ядами при разложении перекиси водорода на платине являются CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, I_2 , P, CO, PH_3 , AsH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Платиновая чернь, то есть электролитически осажденная платина, активно катализирует разложение перекиси водорода, гетерогенный механизм которого не вполне ясен. В некоторых случаях установлено, что разложение протекает с промежуточным образованием перекисных соединений. По Виланду, реакция идет в две стадии:



Суммарная скорость реакции определяется первой стадией, поэтому реакция идет по первому порядку. Предполагается, что стадия адсорбции – десорбции происходит весьма быстро и не лимитирует процесс.

Скорость разложения перекиси водорода в значительной степени зависит от концентрации раствора. Это обусловлено каталитическим действием воды (гомогенный катализ).

Экспериментальная часть

Цель работы – измерение скорости разложения перекиси водорода заданной концентрации при различных температурах без катализатора и в присутствии катализатора (платиновой черни) при комнатной температуре; нахождение по кинетическим характеристикам энергии активации реакции; выяснение роли каталитического яда.

Скорость реакции определяют по изменению объема выделившегося кислорода со временем (метод подобен применяемому в лабораторной работе №11 по фотохимии перекиси водорода).

Приборы и реактивы:

1. Волюметрическая установка для измерения скорости разложения перекиси водорода (рис. 2);
2. Пипетка или микробюретка;
3. Четыре конических колбы Эйленмейлера на 50 мл;
4. Градуированная пипетка на 10 мл;
5. Водный раствор перекиси водорода H_2O_2 с концентрацией ~30% (масс.);
6. Секундомер;
7. Дистиллированная вода;
8. Этанол 95%.

Порядок выполнения работы:

1. Под руководством лаборанта или преподавателя ознакомиться с работой на установке.

2. Перед началом опыта высушенный реакционный сосуд 1 без платиновой пластинки 2, закрытый пробкой, и сосуд 3 соединить трубкой 9 в соответствии со схемой. Затем, поворачивая кран 5 то на атмосферу, то на сосуд 3, проверить герметичность системы (при открытом кране 4) подобно тому, как это описано в указаниях к работам №1 и №11. Закрыть кран 4.

3. При помощи мерного цилиндра отмеряют 25 мл исходной перекиси водорода, перелить в чистую коническую колбу и разбавить водой до объема 50 мл. Перелить раствор в сосуд 3, предварительно вынув из него пробку, но не разъединяя другие составные части прибора. Снова проверить герметичность системы. Далее открыть кран 4 и слить раствор H_2O_2 в реакционный сосуд.

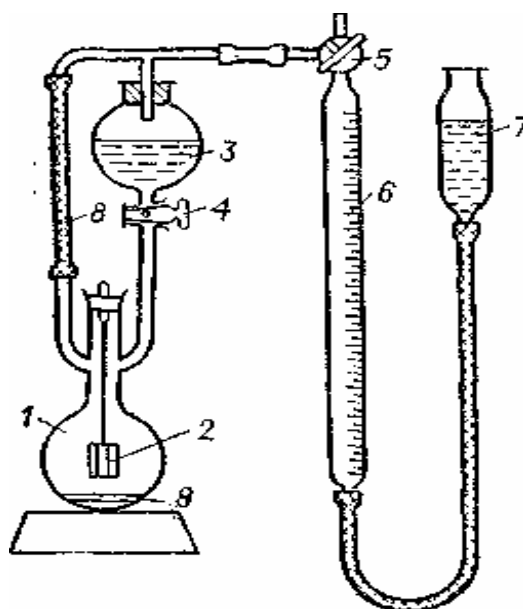


Рис. 2. Установка для изучения каталитического разложения перекиси водорода:

- 1 – реакционный сосуд; 2 – пластинка черной платины;
 3 – сосуд для раствора перекиси водорода; 4 – проходной кран; 5 – трёхходовой кран; 6 – газовая бюретка;
 7 – уравнильный сосуд; 8 – соединительная резиновая трубка; 9 – нагреватель с электронным термометром.

4. Включить нагреватель 9, доводят температуру перекиси водорода до первого значения T_1 (30–40 °С). Начинается выделение пузырьков кислорода, настроить установку на нуль бюретки и включить секундомер.

5. По мере понижения уровня жидкости в бюретке уравнильный сосуд опустить так, чтобы на протяжении всего опыта разность уровней в бюретке и уравнильном сосуде была минимальной. Объем выделившегося газа V_t' фиксировать каждые 2–5 мин. В момент измерения затворная жидкость в сосудах 6 и 7 должна быть точно на одном уровне. Опыт следует закончить через 20–25 мин.

6. Разобрать установку, слить остатки перекиси водорода.

7. Вновь собрать систему и повторить операции по пп. 3–5 уже при температуре T_2 на 15–20 °С выше, чем T_1 . Здесь продолжительность опыта можно уменьшить до 10–15 мин.

8. Разобрать установку, слить остатки перекиси водорода.

9. Установить в реакционный сосуд 1 пластинку черной платины на пробке и повторить операции по пп. 3–5 при температурах T_1 и T_2 . Здесь скорость разложения будет выше, поэтому измерения объема следует проводить чаще – через 2–3 мин.

10. Разобрать установку, слить остатки перекиси водорода.

11. При помощи мерного цилиндра отмерить 25 мл исходной перекиси водорода, перелить в чистую коническую колбу, добавить 10 мл этанола C_2H_5OH и разбавить смесь водой до объема 50 мл.

12. Вновь собрать систему и повторить операции по п. 9. Здесь скорости реакции будут ниже, поэтому измерения проводятся реже и дольше.

13. Протокол измерений должен содержать 6 таблиц для трех процессов при двух температурах T_1 и T_2 по форме приведенной ниже табл. 1.

Обработка результатов

1. Для каждого из опытов построить графики зависимости изменения объема от времени. Провести касательные к кривым в начале и в середине реакции. По тангенсу наклона этих касательных к оси времени условно оценить значения скоростей протекания реакции в заданных условиях, взять среднее значение для каждого опыта:

$$v_{cp} = \Delta V / \Delta t. \quad (5)$$

2. Найти значения энергии активации для термического и каталитического разложения перекиси водорода, а также в условиях воздействия каталитического яда C_2H_5OH по следующей формуле:

$$\Delta E_a = R \cdot T_1 T_2 / (T_1 - T_2) \cdot \ln (v_1 / v_2). \quad (6)$$

3. Сопоставить энергии активации реакции разложения перекиси водорода в присутствии и в отсутствие катализатора. Пояснить его роль.

4. Сформулировать вывод о влиянии катализатора на скорость и энергию активации химической реакции. Оценить роль каталитического яда.

Таблица 1

№№ измер.	Время от начала реакции, мин	Показания бюретки, мл	Объем газа, мл	Скорость реакции, $см^3 \cdot мин^{-1}$	T, °C

Литература

1. Гейтс Б.К. Химия каталитических процессов. – М.: Высшая школа, 1981 г.
2. Практические работы по физической химии: Учеб. пособие для

вузов / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой – 4-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1982 г.

3. Электронный учебно-методический комплекс по курсу химии, глава 6. "Химическая кинетика и равновесие", разделы 6.1 и 6.2. Центр дистанционного обучения СПбГУ ИТМО, 2004 г. www.de.ifmo.ru.

Лабораторная работа № 16*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Теоретическая часть

Полимеры представляют собою особый вид высокомолекулярных соединений (ВМС). Полимеры – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев и обладают молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Специфика полимерного состояния вещества обуславливает характерные свойства растворов полимеров как систем, переходных между истинными гетерогенными системами и истинными растворами. Поэтому растворы полимеров рассматривают, учитывая их свойства, присущие как истинным растворам, так и коллоидным системам.

Растворы полимеров в известных условиях способны терять свою текучесть и переходить в состояние геля. Процесс этот может происходить самопроизвольно: при изменении температуры, при концентрировании раствора или при добавлении к нему некоторых количеств электролита. Как правило, под действием того или иного фактора структурная вязкость системы возрастает, что приводит к превращению жидкости в студень.

Гелем (или студнем) называется такая форма коллоидной системы, когда вся система в целом имеет студнеподобную консистенцию.

При поглощении высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости (при набухании) происходит проникновение молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы не абсолютно плотно, так что между ними образуются малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя как имеющие малые размеры и высокую подвижность. Этому явлению способствует тепловое движение гибких полимерных цепей. Одновременно происходит и обратный процесс диффузии молекул ВМС в раствор.

Полимеры, способные диссоциировать в растворах на ионы, называются полиэлектролитами. Нерастворимые в воде гели-полиэлектролиты с ограниченной способностью к набуханию часто обладают выраженной способностью к обмену ионами между полимером и раствором. Эти вещества известны как ионообменные смолы, или иониты, они нашли себе широкое применение в различных областях химической технологии (очистка воды, получение редких и рассеянных элементов и многое другое). Иониты имеют структуру в виде каркаса, “сшитого”, как правило, ковалентными связями.

Сами гели и процесс гелеобразования имеют большое значение в медицине и биологии. Причина гелеобразования состоит в возникновении постоянных связей между молекулами ВМС, которые в растворе вели себя как отдельные кинетические единицы. Постоянные связи в растворах полимеров могут образовываться за счет сильно взаимодействующих между собой полярных групп макромолекул, а также взаимодействия ионизированных групп внутри молекул, несущих электрические заряды разного знака.

Наиболее интересными особенностями гелей являются их механические свойства, в частности, эластичность. В отличие от растворов полимеров гель способен противостоять течению вплоть до какого-то определённого значения напряжения сдвига и ведет себя при сдвиговых усилиях ниже этого значения как эластичное твердое тело, способное к обратимой деформации.

Гели делятся на две группы: 1) эластичные, или набухающие (например, желатина, агар-агар, каучук), и неэластичные (хрупкие), или ненабухающие (например, кремневая кислота, некоторые гидраты оксидов тяжелых металлов).

Неэластичные гели впитывают любую смачивающую их жидкость, объем их при этом почти не изменяется. Эластичные же гели поглощают не любую смачивающую их жидкость, а только некоторые. Чаще всего такими жидкостями являются те, в которых вещество геля может существовать в виде коллоидной системы типа золя (в частности, гидрозоля), а также жидкости, сходные с ними по своему химическому составу.

Поглощение жидкости эластичным гелем сопровождается сильным увеличением объема системы в целом. Это явление называется набуханием. Таким образом, желатина и агар-агар набухают только в воде или в водном растворе глицерина, однако не набухают в органических жидкостях. Каучук же набухает в сероуглероде, в бензоле и его производных, но не набухает в воде. Набухание геля часто является одной из стадий его диспергирования в данной жидкости, вплоть до образования высокодисперсного золя. Так, гумми-арабик в воде, сырой каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в состояние коллоидного раствора. Но нередко процесс останавливается на стадии набухания, и образования золя не происходит (например, набухание

целлюлозы в воде, вулканизированного каучука в органических жидкостях).

Гели первой категории называются неограниченно набухающими, гели второй – ограниченно набухающими. При изменении физических условий один и тот же гель может иногда переходить из одной категории в другую. Так, желатина и агар-агар в холодной воде ведут себя как ограниченно набухающие системы, а при повышенной температуре делаются ограниченно набухающими.

Количество поглощенной жидкости часто значительно превосходит вес сухого геля, следствием чего является увеличение его веса и объема. Увеличение объема геля является причиной так называемого давления набухания, то есть давления, создаваемого набухающим веществом при увеличении его объема.

Наряду с увеличением объема при набухании происходит сжатие всей системы, то есть общий объем системы в целом оказывается меньше суммы исходных объемов исходного сухого вещества и поглощенной жидкости. Это явление носит название контракции.

Кроме того, набухание сопровождается выделением тепла – тепловым эффектом процесса набухания.

Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды, называются гидрогелями или супервлагоабсорбентами (СВА). Масса поглощенной жидкости может быть в 100 – 5000 раз больше массы исходного материала. Схематичный рисунок полимерной сетки представлен на рис. 1.

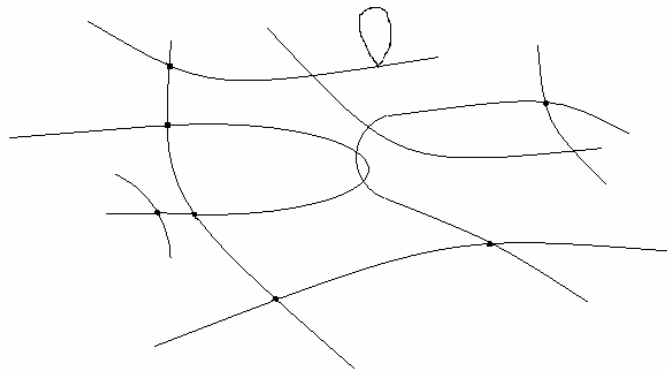


Рис.1. Схема полимерной сетки.

Благодаря комплексу варьируемых уникальных свойств СВА нашли самое широкое применение на мировом рынке в различных отраслях хозяйства.

В медицине их используют прежде всего для производства предметов санитарно-гигиенического назначения, хорошо впитывающих и удерживающих жидкости;

в фармакологии – в качестве носителей лекарственных препаратов с пролонгированным действием.

В промышленности абсорбенты служат осушителями, например, сильно обводненной нефти, масел, бензина, в качестве эффективного сорбента ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод; в сельском хозяйстве – в качестве ускорителя роста растений, для борьбы с прогрессирующим опустыниванием и эрозией почв, при решении водных и экологических проблем, и т.д.

Процесс набухания характеризуется степенью набухания полимера, которая определяется по следующему уравнению:

$$Q = (m - m_0) / m_0, \quad (1)$$

где m – масса полимера после набухания; m_0 – масса исходного полимера (перед набуханием) и характеризует массу растворителя, поглощенного 1 г сухого вещества.

Иногда степень набухания выражается в процентах. Так, степень набухания желатины в воде составляет 350–400 %, вулканизированного каучука в хлороформе – 650 %, в толуоле – 500 %, а в ацетоне всего 3 %. Сырой каучук в толуоле набухает до 2800 %.

Растущий интерес к набухающим гелям связан с их способностью реагировать на среду, то есть изменять свои физико-химические характеристики при небольших изменениях параметров внешней среды, таких как кислотность, температура, состав внешнего раствора, электрическое поле, освещенность и т.д.

Поскольку набухание электрически заряженной полимерной сетки в несколько раз (а иногда в сотни и тысячи раз) больше чем у нейтральной, то закономерно предсказать зависимости степени набухания геля от ионной силы и кислотности окружающего раствора.

При этом говорят об “умных” (intelligent) гидрогелях, которые обратимо реагируют на незначительные изменения свойств среды, то есть осуществляют фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким набуханием или сжатием геля – коллапсом.

Силы притяжения, которые вызывают коллапс, в водных средах обычно обусловлены поверхностными явлениями или водородными связями. Едва только какой-то внешний фактор (например, температура, состав растворителя, кислотность и т.д.) делает преобладающими силы притяжения, гель переходит в состояние коллапса, которое становится заметным и невооруженным глазом (рис. 2).

Это явление давно известно и подробно описано, но только в последнее время оно стало привлекать большое внимание исследователей в связи с возможностью управления системой и связанными с этим многочисленными практическими применениями. В зависимости от воздействия, которое вызывает коллапс, гели можно разделить на термо-, фото-, рН- и ионо-чувствительные.

С другой стороны коллапс гидрогелей оказывается в ряде случаев нежелательным явлением, т.к. приводит к резкому уменьшению степени

набухания. В этом случае модификация гидрогелей способна предотвратить коллапс в широком интервале внешних условий, ионизации, концентрации и соотношения мономеров в сетке,

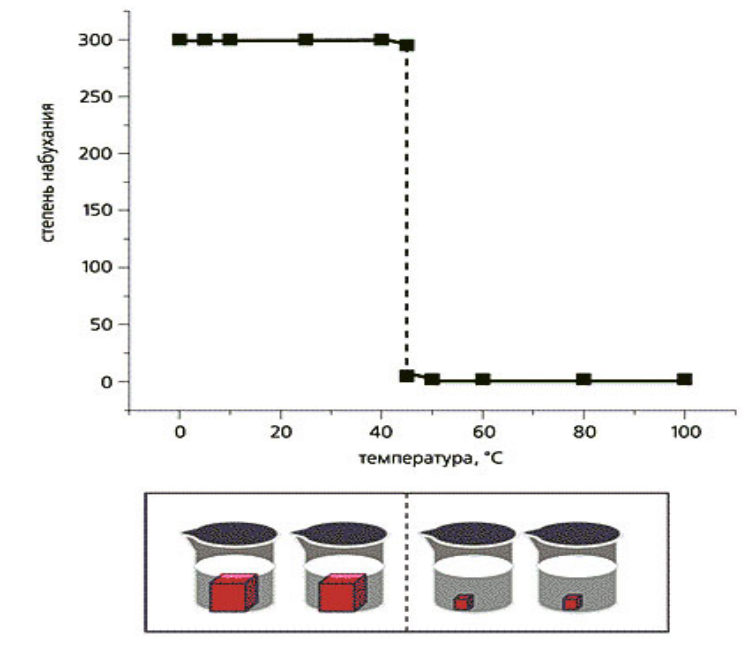


Рис. 2. Коллапс полимерного геля при нагревании.

Полиэлектролитные или, иначе говоря, ионные (анионные или катионные) гидрогели высокочувствительны к изменению рН внешнего раствора. Будучи незаряженными, они находятся в сколлапсированном состоянии. Гели с кислотными группами набухают в щелочной среде и коллапсируют в кислой, где ионизация подавлена. Если же гидрогели содержат основные группы, то они, напротив, набухают в кислой среде и коллапсируют при повышении рН (см. рис.3).

Действие кислот и щелочей на набухание обуславливается преимущественно концентрацией H^+ и OH^- ионов, то есть рН раствора. В изоэлектрической точке студни обнаруживают минимум набухания; при повышении концентрации водородных и гидроксильных ионов набухание сначала увеличивается, достигает определенного максимума, а затем, при очень больших концентрациях H^+ и OH^- ионов снова начинает падать. Минимум набухания желатины проявляется при значении рН, приблизительно равном 4,7, а максимум набухания, обуславливаемый присутствием кислоты, при значении рН, приблизительно равном 3,2. На набухание оказывают влияние также и нейтральные соли.

Равновесная степень набухания ($Q_{\text{макс}}$) является базовым свойством гидрогелей и характеризует степень набухания полимера, при которой больше не происходит увеличения массы набухшего полимера во времени (кинетическая кривая выходит на насыщение, см. рис. 4). Равновесная степень набухания зависит от многих характеристик реагентов-

мономеров: заряда мономеров, $K_{\text{дисс}}$ ионогенной группы, степени сшивания гидрогеля, так и от внешних условий: кислотности, температуры и ионной силы окружающей среды.

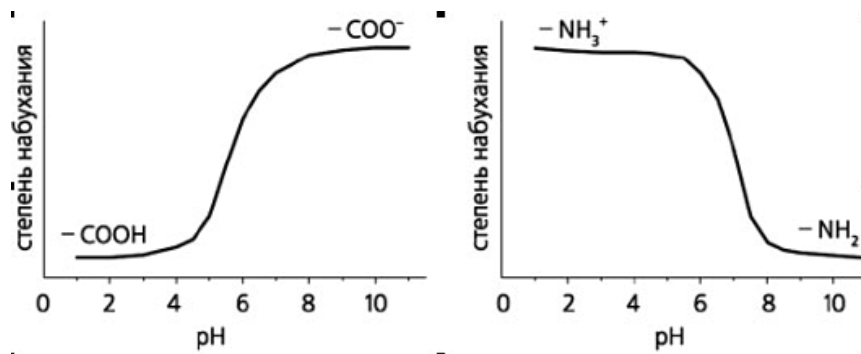


Рис. 3. Влияние pH на набухание геля с группами слабой кислоты (слева) и с группами слабого основания.

Процесс набухания происходит во времени с определенной скоростью, зависящей от природы набухающего полимера и растворителя. Графически кинетика набухания выражается кривой зависимости степени набухания Q от времени t , так называемой кинетической кривой (рис. 4).

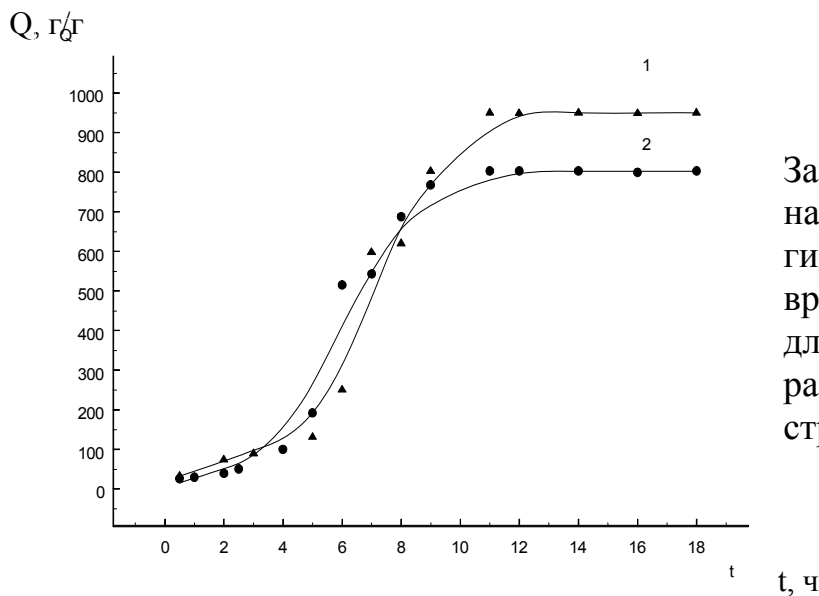


Рис. 4. Зависимость степени набухания Q гидрогелей от времени t для сополимеров с различной структурой.

Процесс набухания сополимеров протекает как реакция первого порядка:

$$\frac{dQ}{dt} = K [Q_{\text{макс}} - Q(t)], \quad (2)$$

где K – константа скорости набухания, зависящая от природы полимера, и характеризующая способность материала к набуханию; $Q(t)$ – количество поглощенной при набухании жидкости на 1 г сухого полимера за определенное время t ; t – время набухания; $Q_{\text{макс}}$ –

предельное количество поглощенной при набухании жидкости или так называемая равновесная степень набухания.

Интегрируя уравнение (2), получаем следующее выражение для вычисления константы скорости реакции набухания:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{Q_{\infty}}{Q_{\text{макс}} - Q(t)}. \quad (3)$$

За процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (гравиметрический метод), либо измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания полимера (объемный метод).

Приведенное выше уравнение для скорости набухания сетчатых сополимеров можно решить графическим способом. Для различных величин Q (рис. 4) находят скорости набухания проведением касательных.

Тангенсы углов, между касательными в точке (Q_i, t_i) и осью абсцисс, равны скоростям набухания:

$$\text{tg } \varphi = dQ/dt = (Q_{i+1} - Q_i)/(t_{i+1} - t_i), \quad (4)$$

где i – индекс, соответствующий некоторой точке на кривой $Q = f(t)$.

Уравнение (4) можно представить в виде:

$$Q = Q_{\text{макс}} - \frac{1}{K} \frac{dQ}{dt}. \quad (5)$$

Если Q и dQ/dt величины переменные, а $1/K$ величина постоянная, то данное уравнение – уравнение прямой. Таким образом, константа набухания K связана с текущими значениями степеней набухания $Q(t)$ соотношением:

$$\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)] = \ln Q_{\text{макс}} - K \cdot t. \quad (6)$$

Строят график зависимости $\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)]$ от t (мин) для данного растворителя и по тангенсу угла наклона полученной прямой (коэффициент k в уравнении аппроксимации $y = k \cdot x + b$) (рис. 5) определяют константу набухания. Постоянство K в начале процесса не соблюдается, поэтому начальными точками пренебрегают.

Экспериментальная часть

Цель работы – исследовать кинетику набухания и зависимость скорости набухания от времени для сшитого полимера (гидрогеля), определить степень набухания и константу скорости набухания.

Приборы и реактивы:

1. Навеска сшитого полимера 0,1 – 1 г;
2. Конические колбы или химические стаканы – 2 шт;
3. Стеклянная палочка;
4. Водные растворы солей моно- или поливалентных металлов или дистиллированная вода;
5. Аналитические весы;
6. Фильтр Шотта.

Порядок выполнения работы:

1. Образец высушенного сополимера массой 0,1–1 г взвешивают на аналитических весах и помещают в колбу или химический стакан с заданной средой набухания.

2. Через равные промежутки времени, например 10 мин, набухший образец отфильтровывают через тонкую пористую сетку (или фильтр Шотта) и переносят в другой химический стакан и взвешивают на аналитических весах (стакан предварительно взвешивают). Результаты измерений записывают в табл. 1. Набухший гель снова помещают в тот же самый раствор на 10 мин. Эксперимент повторяют до тех пор, пока масса взвешенного набухшего полимера не перестанет изменяться.

Таблица 1.

Кинетика набухания сшитого сополимера.

Условия набухания гидрогеля: температура °С
 среда набухания.....
 масса сухого образца m_0г
 исходный объем раствора мл

Время набухания, t , мин	Масса образца m , г	Степень набухания, Q , г/г	Скорость набухания, dQ/dt	$\ln[Q_{\text{макс}} - Q(t)]$, г/г
0	m_0	–	–	–
15	m_1	Q_1		
30	m_2	Q_2		
45	m_3	Q_3		
∞	$m_{\text{макс}}$	$Q_{\text{макс}}$		

Константа скорости набухания K Равновесная степень набухания $Q_{\text{макс}}$ г/г.

Обработка результатов

1. По данным табл.1 строят график зависимости степени набухания от времени, где по оси ординат откладывают степень набухания Q (г/г), по оси абсцисс – время в минутах.

2. На полученных кривых набухания $Q = f(t)$ проводят касательные для различных величин Q . Находят тангенсы углов, составляемые касательными с осью абсцисс $\operatorname{tg} \varphi = dQ/dt$, рассчитывают скорости набухания сополимеров.

3. Строят график зависимости $\ln [Q_{\text{макс}} - Q(t)]$ от t (мин) для данного растворителя и по тангенсу угла наклона определяют константу набухания.

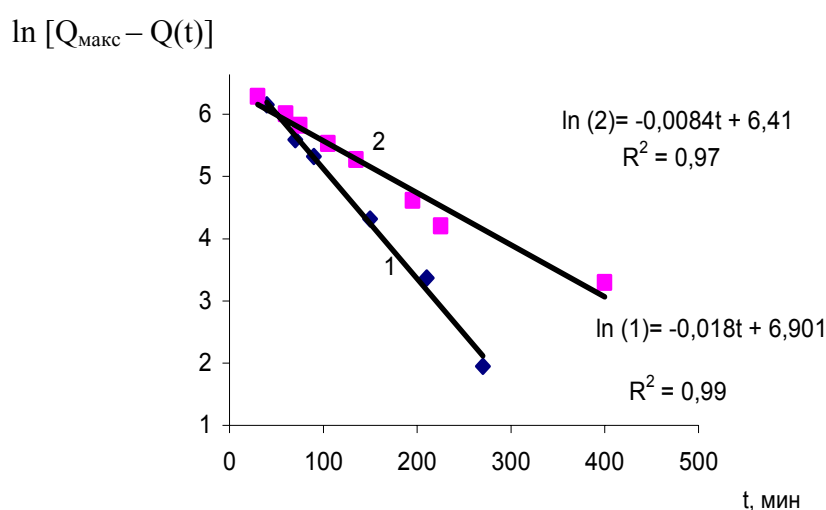


Рис. 5. Обработанные кинетические кривые.

Литература

1. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева: Химия и физика высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1988.
2. А.Н. Торопцева, К.В. Белгородская, М.В. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л, Химия, 1972.
3. Тагер А. Физика и химия полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры : синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979.
5. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров М., 1974.
6. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: Учебное пособие, СПб: СПбГУ ИТМО, 2010, 42 с.

Лабораторная работа № 17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОРОШКОВОЙ ДИАФРАГМЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСМОСА

Теоретическая часть

Электрокинетические явления свойственны дисперсным системам, явления эти обусловлены присутствием на межфазной границе двойного электрического слоя (ДЭС).

Различают прямые и обратные электрокинетические процессы.

К прямым процессам относятся электрофорез и электроосмос. Прямые процессы вызваны действием на дисперсные системы внешнего электрического поля.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля, а электроосмосом – движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (например, пористого фильтра или диафрагмы).

К обратным электрокинетическим явлениям относятся возникновение электрического потенциала протекания и потенциала седиментации. Обратные явления наблюдаются при движении фаз гетерогенной системы друг относительно друга при механическом действии на одну из них.

Потенциалом протекания называется электрический потенциал, возникающий при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы. Данное явление, в принципе, обратное электроосмосу.

Если при седиментации частиц дисперсной фазы в растворе электролита возникает электрическое поле, то оно характеризуется так называемым потенциалом седиментации. Это явление обратное электрофорезу.

Электрокинетические явления обусловлены движением различных фаз в системе друг относительно друга. Предполагается, что граница этого движения, называемая плоскостью скольжения, расположена в диффузионной части ДЭС. Потенциал электрического поля ДЭС на том расстоянии δ от поверхности, где проходит плоскость скольжения, называется электрокинетическим потенциалом, он обозначается греческой буквой ζ (дзета). Электрокинетический потенциал, или ζ -потенциал, определяет скорость прямых электрокинетических процессов и величину электрического поля, возникающего в обратных процессах. Из теории ДЭС следует, что электрокинетический потенциал равен:

$$\zeta = \varphi_1 \exp[-\alpha \cdot (\delta - \Delta)], \quad (1)$$

где Δ и δ – координаты плоскости максимального приближения и плоскости скольжения, соответственно, φ_1 – потенциал плоскости максимального приближения и α – некоторый параметр ДЭС, характеризующий его толщину.

Электроосмос

Среди прочих методов данное явление можно наблюдать в U-образной трубке, наполненной дисперсионной средой: в нижней части трубки находится пористый материал, например кварцевый песок, являющийся дисперсной фазой (см. рис. 1). Под действием внешнего электрического поля жидкость перетекает через этот пористый фильтр из одного колена трубки в другое, и уровни жидкости в них смещаются, давая некоторый перепад высот h . Причиной подобного движения жидкости является наличие ДЭС на границе между твердым пористым материалом и жидкостью.

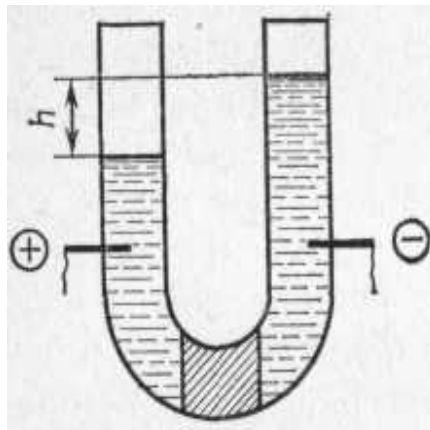


Рис. 1. U-образная трубка для наблюдения электроосмоса.

На рис. 2 изображена схема ДЭС в одном из многочисленных капилляров, имеющихя внутри твердого пористого материала. Под действием внешнего электрического поля ионы диффузионного слоя, непрочно связанные с поверхностью, смещаются в сторону противоположно заряженного электрода (на рис. 2 – в сторону отрицательного электрода). Ионы плотного адсорбционного слоя, довольно прочно связанные с твердой поверхностью, остаются практически неподвижными. Ионы же диффузионного слоя, перемещаясь под действием электрического поля внутри капилляра, увлекают за собой жидкость (дисперсионную среду). Смещение жидкости при этом происходит не по самой границе твердое тело – жидкость, а по поверхности скольжения, расположенной на расстоянии δ от твердой поверхности.

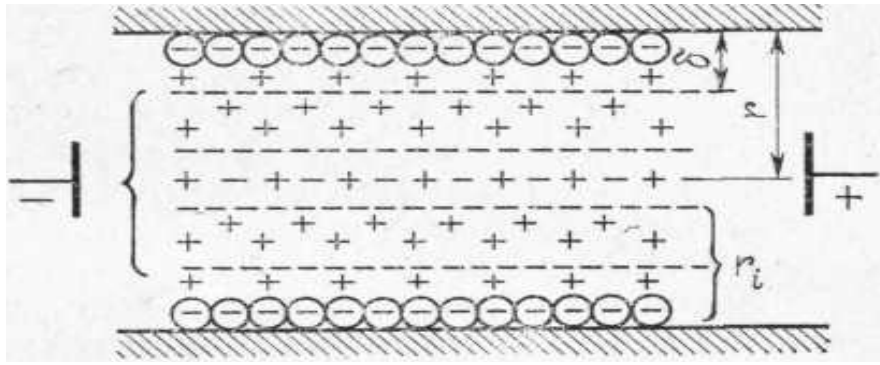


Рис. 2. Двойной электрический слой в капилляре пористого фильтра.

С помощью электроосмоса можно определить знак заряда твердой поверхности на границе с жидкостью, а также, измерив скорость течения жидкости, вычислить потенциал на поверхности скольжения – электрокинетический ζ -потенциал.

Из условия стационарного режима электроосмотического движения жидкости в плоском капилляре (когда можно пренебречь кривизной поверхности) Смолуховский получил уравнение, связывающее скорость течения жидкости и ζ -потенциал:

$$\zeta = \frac{\eta u}{E \varepsilon \varepsilon_0} \quad (2)$$

где η – вязкость жидкости; u – линейная скорость течения; E – напряженность внешнего электрического поля; ε – диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф / м.

Для практического применения более удобна формула, в которую входят величины, непосредственно измеряемые в эксперименте. Формулу (2) можно получить, выразив линейную скорость u через объемную v , а E – через силу тока I :

$$u = \frac{v}{\pi r^2} \quad (3)$$

$$E = \frac{U}{L} = \frac{IR}{L} = \frac{I \rho L}{L \pi r^2} = \frac{I}{\lambda \pi r^2} \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) r и L – радиус и длина капилляра; U – разность потенциалов на концах капилляра; I – сила тока; ρ – удельное сопротивление; λ – удельная электрическая проводимость.

Подставив формулы (3) и (4) в (2), получим расчетную формулу:

$$\zeta = \frac{\eta v \lambda}{I \varepsilon \varepsilon_0} \quad (5)$$

Все величины, входящие в формулу (5), измеряются экспериментально. В этом уравнении отсутствуют размеры капилляра, что позволяет находить объемную скорость течения жидкости не через единственный капилляр (что практически трудно), а через систему капилляров, т. е. через пористый фильтр в целом.

Входящие в уравнение (5) вязкость жидкости η , диэлектрическая проницаемость ε и удельная электрическая проводимость ρ измеряются для жидкости вне дисперсной системы. Это вносит некоторые ошибки в величину ζ -потенциала, так как внутри диафрагмы в тонком слое около поверхности эти величины могут иметь отличные от объемных значения.

Особенно велика ошибка в определении ζ -потенциала, если пренебрегают увеличением электрической проводимости жидкости в тонких капиллярах диафрагмы по сравнению с жидкостью в объемном растворе λ_v , связанным с повышенной концентрацией ионов около поверхности (в пределах ДЭС).

Повышение удельной электрической проводимости в капиллярной системе по сравнению с объемной жидкостью получило название поверхностной проводимости λ_s . Эта величина измеряется экспериментально, и в уравнение (5) вносится уточненное значение ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta v (\lambda_v + \lambda_s)}{I \varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\eta v \lambda_v}{I \varepsilon \varepsilon_0} \alpha \quad (6)$$

где λ_v – удельная электрическая проводимость жидкости в объеме;

λ_s – поверхностная проводимость;

$\alpha = (\lambda_v + \lambda_s) / \lambda_v$ – коэффициент эффективности диафрагмы.

$$\text{Из уравнения (6) следует, что } \zeta_s = \zeta_v \alpha \quad (7)$$

Поправка на поверхностную проводимость особенно существенна для микропористых капиллярных систем.

Действительно, если радиус капилляра значительно превышает толщину ДЭС ($r > r_i$), то большая часть жидкости, протекающей через капилляр, имеет электрическую проводимость, равную λ_v . Если же $r \approx r_i$, то электрическая проводимость жидкости в капилляре больше λ_v , здесь необходима поправка на поверхностную проводимость.

На рис. 2 видно, что ζ_s (электрокинетический потенциал с поправкой на поверхностную проводимость) не зависит от размера капилляра, как

это и следует из уравнения (6); ζ_v , вычисленный без учета поправки λ_s , оказывается функцией радиуса капилляра и особенно сильно отличается от ζ_s в области малых радиусов капилляров.

Экспериментальная часть

Измерения проводят при нескольких, указанных в задании значениях концентрации электролита. По экспериментальным данным рассчитывают ζ -потенциал и строят график зависимости ζ -потенциала от концентрации добавляемого электролита.

Для определения скорости и направления электроосмотического потока, в зависимости от вида исследуемого объекта, применяют приборы различного типа. При исследовании порошковых диафрагм скорость электроосмоса можно измерять при помощи прибора, изображенного на рис.3.

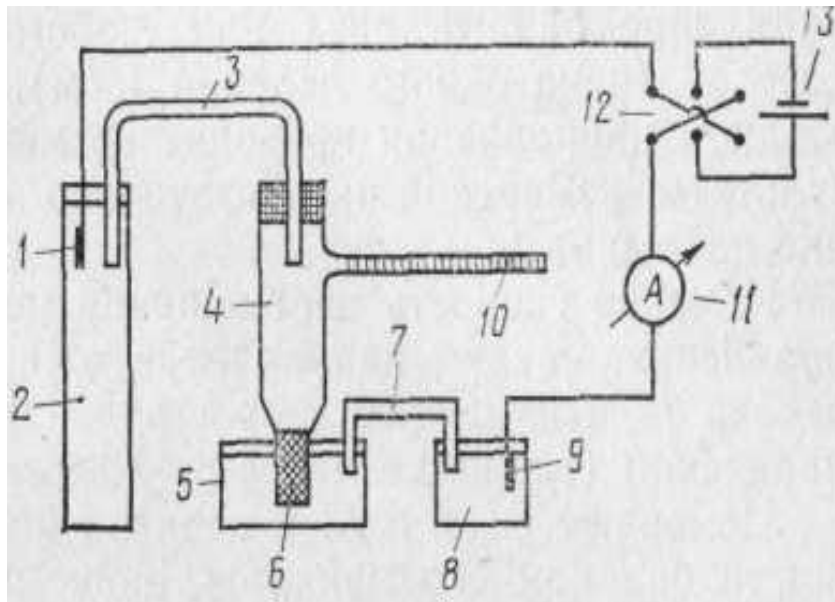


Рис. 3. Схема установки для измерения скорости электроосмотического потока жидкости в порошковых диафрагмах.

1, 9 – электроды, 2,8 – соединительные склянки с раствором медного купороса; 3, 7 – агар-агаровые мостики; 4 – сосуд для электроосмоса; 5 – стакан с дисперсионной средой (фильтратом); 6 – пористая диафрагма из исследуемого материала; 10 – отсчетный капилляр; 11 – миллиамперметр; 12 – переключатель; 13 – источник тока.

Стеклянный цилиндрический сосуд 4 снабжен трубкой в нижней части, куда помещается дисперсный порошковый материал 6. В боковую стенку сосуда 4 впаяна градуированная капиллярная трубка 10, служащая для определения направления и скорости перемещения жидкости при электроосмосе.

Приборы и реактивы:

1. Установка для исследования электроосмоса;
2. Источник тока;
3. Соединительные склянки с раствором медного купороса;
4. Агар-агаровые мостики;
5. стакан с дисперсионной средой (фильтратом);
6. Пористая диафрагма из исследуемого материала;
7. Миллиамперметр;
8. Переключатель;
9. Воронка Бюхнера;
10. Фильтровальная бумага, дистиллированная вода.

Порядок проведения работы:

1. Готовят три (или более) суспензии исследуемого грубодисперсного материала в водном растворе электролита. Для этого к 5 г грубодисперсного материала приливают 50 мл воды и определенное, указанное в задании, количество электролита KCl , $Al(NO_3)_3$ или др.

Рассчитывают концентрацию электролита C (моль/л). Полученные суспензии тщательно перемешивают и оставляют не менее чем на 30 мин для установления равновесия между жидкостью и твердой поверхностью. По истечении 30 мин суспензии отфильтровывают на воронке Бюхнера.

2. Отфильтрованным влажным материалом заполняют нижнюю узкую трубку сосуда 4 (рис. 3). Таким образом создается пористая диафрагма 6 из исследуемого материала. Очень важно, чтобы диафрагма была достаточно плотной и прочной, не имела трещин и не осыпалась во время опыта.

Верхнюю часть прибора (над диафрагмой) заполняют фильтратом (дисперсионной средой) до краев прибора и плотно закрывают резиновой пробкой с трубкой 3, заполненной агар-агаром с хлоридом калия. При этом необходимо следить за тем, чтобы в приборе не оставалось пузырьков воздуха, а также придерживать снизу диафрагму, чтобы не выдавить ее.

Подготовленный прибор погружают нижним концом в стакан 5 с дисперсионной средой (фильтратом) и собирают установку по схеме, изображенной на рис. 3.

3. Подают напряжение на электроды 1 и 9, погруженные в раствор $CuSO_4$, от сети постоянного тока через миллиамперметр 11 и переключатель 12.

Измерения начинают через 5 мин после замыкания электрической цепи (для установления равномерного движения жидкости через диафрагму). За это время, наблюдая за направлением перемещения

жидкости в капилляре 10, определяют знак электрокинетического потенциала. (Для определения знака электрокинетического потенциала можно пользоваться прибором без градуированной капиллярной трубки).

4. По истечении 5 мин приступают к измерениям скорости движения жидкости в капилляре 10. С помощью секундомера измеряют время прохождения мениском жидкости в градуированном капилляре одного, двух или любого другого выбранного числа делений (цена одного деления 1 см^3). Измерение времени течения в одном направлении проводят не менее 8–10 раз, записывая результаты измерений и обязательно помечая стрелкой направление движения жидкости.

Измерив скорость перемещения мениска жидкости в одном направлении, меняют направление тока в цепи с помощью переключателя 12 и измеряют скорость движения жидкости в другом направлении (также не менее 8–10 раз).

Измеряют силу тока в цепи по шкале прибора. Если во время опыта она немного меняется, записывают среднее значение.

Обработка результатов

Электрокинетический потенциал рассчитывают по уравнению:

$$\zeta = \frac{\eta \nu \lambda}{I \varepsilon \varepsilon_0} \quad (8)$$

где η – динамическая вязкость дисперсионной среды, Па·с; λ – удельная электропроводность дисперсионной среды, Ом/м (определяется экспериментально или выдается с заданием); I – сила тока, А; ε – диэлектрическая проницаемость среды; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Объемную скорость движения жидкости при электроосмосе ν ($\text{м}^3/\text{с}$) рассчитывают по формуле:

$$\nu = \frac{k}{\tau_{cp} / n} \quad (9)$$

где k – константа прибора (объем одного деления градуированной трубки); она определяется предварительно и дается с заданием; τ_{cp} / n – среднее из всех измерений время прохождения жидкостью одного деления, с.

Экспериментальные данные и результаты расчетов вносят в табл. 1.

По полученным данным строят график зависимости электрокинетического потенциала ζ от концентрации электролита C .

Формулируются выводы об измеренных характеристиках исследованного процесса.

Таблица 1

Объём электро лита, см ³	Знак заряда поверх- ности	n	τ , с	τ/n , с	$\tau_{\text{ср}}/n$, с	I, А	v, м ³ /с	λ , Ом ⁻¹ . м ⁻¹	C, моль/л	ζ , мВ

Литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия. 1995 г.
2. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для химико-технологич. спец. вузов/Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др.; под ред. Лаврова И.С. – М.: ВШ., 1983 г.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 30–60 годах кафедра работала в рамках факультета точной механики, возглавлял тогда кафедру известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена и реализована новая учебная программа по курсу «Химия», которая базировалась на новейших достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра первой в стране стала осуществлять подготовку специалистов по технологии волоконной оптики и была переименована в кафедру «Физической химии, волоконной и интегральной оптики». В настоящее время, наряду с общеобразовательной химической подготовкой студентов всех специальностей университета, кафедра, получившая наименование «Физика и техника оптической связи», готовит специалистов в области систем и элементов оптической связи, технологии

оптического волокна, волоконных световодов и жгутов, фотонных сенсоров.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессора В.И. Земского, профессора, члена Американского химического общества А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Созданы новые нанокпозиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработан целый ряд волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров.

Доцентом Г.Б. Дейнекой выполнены работы высокого уровня по компьютерному моделированию химических и физических процессов.

В настоящее время на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивается научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокпозитивов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и топливно-энергетических комплексов».

Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими отечественными и зарубежными фирмами и университетами.

За годы своего существования кафедра подготовила более 500 высококвалифицированных специалистов, многие из них стали ведущими сотрудниками и руководителями научных и производственных предприятий и подразделений в России и за ее пределами.

Александр Федорович Новиков,
Майя Валерьевна Успенская

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии
Часть II
Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка

М.В. Успенская

Дизайн

М.В. Успенская

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати:

Заказ №

Тираж 500 экз.

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

