МИННО-ГЕОЛОЖКИ
УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ“

МАРИНЕЛА ПАНАЙОТОВА

ФИЗИКОХИМИЯ И КОЛОИДНА ХИМИЯ

РЪКОВОДСТВО ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ

СОФИЯ, 2022

МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ “Св. Иван Рилски”

Маринела Панайотова

ФИЗИКОХИМИЯ И КОЛОИДНА ХИМИЯ

РЪКОВОДСТВО ЗА ЛАБОРАТОРНИ УПРАЖНЕНИЯ

София, 2022 г.

Предложеното ръководството за упражнения по физикохимия и колоидна химия е съобразено с действащите в момента програми за обучението на студенти от специалности "Биотехнология", "Геология и проучване на минерални и енергийни ресурси", "Екология и опазване на околната среда", „Комплексна механизация и компютърно проектиране в машиностроенето", „Механизация на минното производство" и „Обогатяване и рециклиране на суровини" на МГУ "Св. Ив. Рилски" – гр. София. Взети са предвид становищата на профилиращите катедри, чиито студенти се обучават, по отношение на интересуващия ги учебен материал и евентуални бъдещи промени в учебните програми.

Лабораторните упражнения се предшестват от теоретични бележки, необходими за разбирането на лабораторните задачи.

С цел осигуряване на възможност за по-голяма гъвкавост в обучението по всяка от основните теми са осигурени по няколко разнообразни лабораторни работи.

Автор: проф. д-р Маринела Иванова Панайотова
Физикохимия и колоидна химия. Ръководство за лабораторни упражнения
Катедра „Химия"
Минно-Геоложки Университет „Св. Иван Рилски"
Българска, първо издание
Рецензент: проф. д-р Емил Михайлов
ISBN 978-954-353-455-5
Издателска къща „Св. Иван Рилски" на МГУ „Св. Иван Рилски"
София, 2022

1. ОБРАБОТВАНЕ И ПРЕДСТАВЯНЕ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

1. 1. Грешки при измерванията

Всяко измерване, е съпроводено от известна грешка. Различават се две основни групи грешки: систематични и случайни. Систематичните грешки са свързани с фактори, които действат еднакво при повтаряне на измерванията. Случайните грешки не зависят една от друга и са предизвикани от различни, непредсказуеми и неконтролируеми фактори. Големината на систематичните и на случайните грешки при извършването на дадено измерване се оценява с т. нар. точност и възпроизводимост.

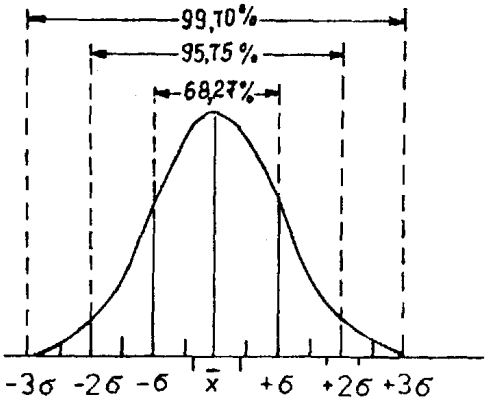
Точността е мярка за това, доколко полученият резултат се приближава до действителния, а възпроизводимостта отразява вероятността да се получи същият резултат, ако определението се извърши отново по същия метод и при същите условия.

За характеризиране на точността на измерването (свързана с наличието на систематични грешки) се използват абсолютната и относителната грешка. Абсолютната грешка представлява разликата между намерената и истинската стойност на дадена характеристика, а относителната – отношението между абсолютната грешка и истинската стойност. Относителната грешка се изразява обикновено в проценти.

За характеризиране на възпроизводимостта (свързана с наличие на случайни грешки) се използва стандартното отклонение σ. Неговият смисъл става ясен от фиг. 1, където е изобразено най-често срещаното разпределение на физикохимичните характеристики, получени при едни и същи условия, т. нар. нормално или Гаусово разпределение. Последното се дефинира с уравнението:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-(x-\mu)^2 / 2\sigma^2] \qquad (1)$$

където: *p(x)* - вероятността да се получи резултат в интервала от *x* до *x+dx*; μ - средната стойност при безкраен брой измервания; *x* – вярната стойност при предположение, че липсват систематични грешки; σ - стандартно отклонение.



Фиг.1. Нормално (Гаусово) разпределение

Навсякъде в настоящето ръководство се предполага, че резултатите се подчиняват на нормално разпределение. За една серия от *n* на брой измервания стандартното отклонение се дефинира с израза:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \qquad (2),$$

където x_i е намерената стойност при дадено определение, а $\bar{x}$ средноаритметичната стойност от всичките *n* определения. Ако броят на измерванията *n* е по-малък от 10, се използва изразът:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (3).$$

Ако стандартното отклонение бъде изчислено в проценти от средното аритметично, се получава т. нар. коефициент на вариация

$k_v = (\sigma \,.\, 100) / \bar{x}$ (4).

Понякога в практиката се използва и квадратът на стандартното отклонение σ^2, наричан дисперсия

на резултатите. При много голям брой измервания ($n \to \infty$), в интервала $\bar{x} \pm 2\sigma$ попадат 95,75 % от определенията и 99,70 % са в интервала $\bar{x} \pm 3\sigma$.

Когато броят на измерванията n е малък се определя т. нар. доверителен интервал ς, в който търсената величина се намира с определена статистическа вероятност. Използва се изразът:

$$\varsigma = \bar{x} \pm \frac{t \cdot a}{\sqrt{n}} \qquad (5)$$

Коефициентът t е известен още като критерий (фактор) на Стюдънт и има различна стойност в зависимост от статистическата вероятност и степените на свобода f, където $f = n - 1$ (виж табл. 1). С увеличаване на статистическата вероятност границите на доверителния интервал се разширяват.

Таблица 1. Фактор на Стюдънт (t) за f степени на свобода при различна статистическа вероятност

f	Статистическа вероятност		
	50 %	95 %	99 %
1	1.000	12.706	63.657
2	0.816	4.303	9.925
3	0.765	3.182	5.841
4	0.741	2.776	4.604
5	0.727	2.571	4.032
6	0.718	2.447	3.707
7	0.711	2.365	3.500
8	0.706	2.306	3.355
9	0.703	2.262	3.250
10	0.700	2.228	3.169
20	0.687	2.086	2.845
∞	0.674	1.960	2.576

При повечето физикохимични измервания пресмятанията се извършват за статистическа вероятност 95 %, което означава, че съществува 95 % вероятност при отделното измерване да получим резултат, лежащ в съответния доверителен интервал.

Понякога при извършване на серия от успоредни определения някой от получените резултати се различава съществено от останалите. За да се прецени дали той да бъде взет пред вид или не, може да се използва следният критерий. Определя се разликата между най-високата и най-ниската стойност, включително и съмнителната, която се означава с R_1, както и същата разлика при другите данни, без съмнителната, R_2. Ако отношението R_1/R_2 е по-голямо от определена критична стойност k_p, взета от съответна таблица (виж табл. 2), съмнителният резултат трябва да се елиминира, в противен случай - следва да се вземе пред вид.

1. 2. Представяне на опитните резултати

Експерименталните данни и изчислените въз основа на тях стойности на физикохимичните характеристики могат да се представят по различни начини. Обикновено това става под формата на таблици, графики или с помощта на формули (аналитичен начин), като най-широко се използва табличният начин за представяне на резултатите.

Всяко число в таблицата трябва да съдържа толкова значещи цифри, колкото се определят от точността на измерването. При закръгляване всяко приближено число се оставя с толкова цифри, така че само последната от тях може да бъде съмнителна.

Таблица 2. Критични стойности k_p за отношението R_1/R_2

n	Стойности на k_p за статистическа вероятност	
	95%	99%
3	16.9	83.3
4	4.3	9.0
5	2.8	4.6
10	1.7	2.1

Ако е необходимо да се определи стойност на функцията, която се намира между две измерени стойности, това може да стане с т. нар. интерполация. Интерполацията може да се извърши аналитично или графично. Когато с достатъчно основание може да се смята, че функцията *y* се изменя линейно между двете съседни стойности на *x*, стойността на функцията *y*, съответстваща на дадено *x*, намиращо се между две таблични стойности x_1 и x_2 (за които знаем y_1 и y_2), се намира по формулата:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) \qquad (6).$$

В общия случай се съставя емпирично уравнение y = f(x) по измерените стойности на *y* и по уравнението се изчислява търсената стойност на *y*. Друг подход е по наличните данни да се начертае на зависимостта y = f(x) в подходящ мащаб и по графиката да се отчита стойността на *y*, съответстваща на произволно *x*.

Ако е необходимо да се намери *y*, което отговаря на някакво *x*, лежащо извън диапазона на експерименталните данни, това може да стане чрез т. нар. екстраполация. Трябва да се има пред вид, че колкото по-далеч от оптималните данни се екстраполира, толкова по-неточни са получените резултати.

Графичният начин на представяне на експерименталните данни е много нагледен. На графиките много по-лесно (в сравнение с таблиците) се вижда характерът на изследваната зависимост. При построяването на графиките обикновено се използва правоъгълна координатна система, като по абсцисата се нанасят стойностите на независимата променлива (аргумента), а по ординатата – стойностите на зависимата променлива (функцията). Коя от променливите да се приеме за независима се решава в конкретния експеримент, но най-често това е някой от термодинамичните параметри.

От голямо значение е подборът на подходящ мащаб по двете координатни оси. Основното правило тук е: подборът да се осъществи така, че координатите на всяка точка от графиката да могат да се определят лесно и бързо, т. е. графиката да се "чете" без затруднения. В зависимост от характера на мащаба графиките се построяват в равномерен мащаб (по-често) или в неравномерен (например логаритмичен) мащаб.

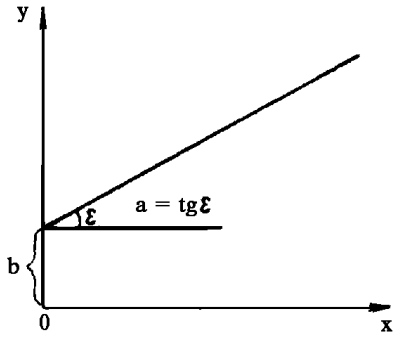
И на двете оси се означават наименованията на величините, както и техните димензии. Следва да се отбележи, че мащабът и по двете оси не е необходимо да е еднакъв, нито пък е задължително началото на кординатната система да е при x = 0 и y = 0 (с изключение напр. на случаите, в които се предвижда извършването на екстраполация). Освен това мащабът се подбира така, че по възможност кривата (правата) да е наклонена към абсцисата под ъгъл 45°. През построените точки се прекарва най-вероятната плавна крива. Тя не минава през всяка точка, а възможно близо до всички, като броят на точките от едната и от другата страна на кривата следва да е (почти) еднакъв.

Когато от кривата y = f(x) ще се определят константите на описващите я уравнения или върху нея се провежда графично диференциране или интегриране, при построяването ѝ се препоръчва използването на метода на най-малките квадрати.

Повечето уравнения, описващи зависимостта на функцията *y* от аргумента *x* в настоящето ръководство, могат да бъдат сведени към най-просто линейно уравнение:

$$y = a \cdot x + b \qquad (7).$$

Построяването на графика на резултатите от дадени измервания, представляваща права линия, дава възможност за определяне на константите *a* и *b*, а от там и на аналитичния израз, описващ линейната зависимост (фиг. 2).

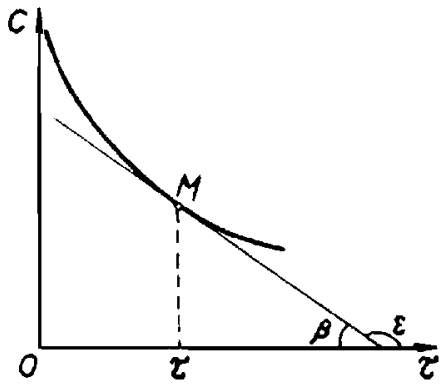


Фиг. 2. Графично определяне на константите в едно линейно уравнение

Графичният метод за определяне на константите на едно линейно уравнение може да се приложи и при други по-сложни уравнения след предварителното им преобразуване по подходящ начин.

В някои случаи е необходимо намирането на производната на дадена функция, без да е известен аналитичният израз на функцията. Това става чрез т. нар. графично диференциране. Така например, когато се изследва кинетиката на една реакция по изменението на концентрацията (най-често на някое от изходните вещества) с времето τ, по графиката C = f(τ) (фиг. 3) може да се определи скоростта на реакцията за даден момент (напр. τ_1). От аналитичната геометрия следва, че за момент τ_1 ъгловия коефициент tg ε на допирателната, прекарана в точка *M*, ще бъде числено равен на търсената скорост w.

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = tg\,\varepsilon = tg(180 - \beta) = -tg\beta \qquad (8).$$



Фиг. 3. Графично диференциране

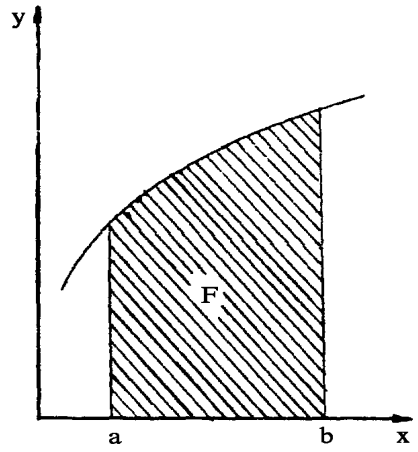
Числената стойност на един интеграл също може да се определи, когато подинтегралната функция *f(x)* е представена графично

$$I = \int_a^b f(x)\,dx \qquad (9).$$

Тази стойност е равна на площта *S*, заключена между графичното изображение на функцията, абсцисната ос и двете крайни ординати *a* и *b* (фиг. 4).

Когато графиката е построена върху милиметрова хартия площта *S* лесно се определя като се преброят и сумират квадратните милиметри (сантиметри). Числената стойност на интеграла се получава като площта *S* се умножи по мащабните единици *p* и *q* на двете координатни оси:

$$I = F \cdot p \cdot q \qquad (10).$$



Фиг. 4. Графично интегриране

2. ТЕРМОХИМИЯ

2. 1. Теоретични основи

Разделът от физикохимията, който се занимава с топлинните ефекти на химичните реакции и свързаните с тези ефекти величини, се нарича термохимия. Под топлинен ефект се схваща онази част от енергийния ефект на даден процес, която се обменя с обкръжаващата среда под формата на топлина.

От термохимична гледна точка реакциите, които протичат с отделяне на топлина в околната среда, се наричат екзотермични, като топлинният ефект (топлината) Q се смята за положителен (Q>0). При поглъщане на топлина от обкръжаващата среда процесите са ендотермични, а топлинният ефект – отрицателен (Q<0).

Топлинните ефекти (топлините) зависят от условията, при които се извършват химичните реакции. Различават се топлини при T = const и V = const (т.е. Q_V) и топлини при T = const и P = const (т.е. Q_P). При изотермично-изохорни условия:

$$Q_V = - (\Delta U)_{V,T} = - (U_1 - U_2)_{V,T} \qquad (11).$$

При изотермично-изобарни условия:

$$Q_P = - (\Delta H)_{P,T} = - (H_2 - H_1)_{P,T}, \qquad (12),$$

където U_1 и U_2 – вътрешна енергия на системата в начално и крайно състояние, H_1 и H_2 - енталпията на системата в начално и крайно състояние. Тъй като вътрешната енергия и енталпията са функции на състоянието, то топлинните ефекти също придобиват свойства на функции на състоянието, т. е. зависят само от вида и състоянието на изходните вещества и продуктите на реакцията, а не от междинните стадии. За реакции, протичащи в кондензирано състояние (реакции между течности и твърди вещества) $Q_V \cong Q_P$.

В основата на всички изчислителни или експериментални методи за определяне на топлинните ефекти лежи термохимичният закон на Хес, който гласи: "Топлинният ефект на един процес зависи само от началното и крайно състояние на системата, в която протича процесът, но не и от реакционния път."

Топлинните ефекти зависят от масата на реагиращите вещества. Отнесени за 1 mol вещество, топлинните ефекти се наричат моларни топлини на дадена реакция (с димесия J/mol или cal/mol), а отнесени за 1 kg вещество – специфични топлини на химичната реакция (J/kg). Когато към обикновените химични уравнения се запише и топлината (топлинният ефект) на процесите, получават се т. нар. термохимични уравнения. В тях обикновено се поместват моларните топлини за стандартни условия. Това са 298 K и 0,101 MPa и ония агрегатни състояния или модификации на веществата, които са стабилни при стандартните температура и налягане.

Към топлинните ефекти с голямо практическо значение се отнасят стандартните топлини на образуване и изгаряне, топлините на разтваряне и неутрализация, топлините на хидратация и на омокряне, топлините на фазовите преходи.

Стандартна топлина при изгаряне $\Delta H^o_{ox,298}$ представлява топлинният ефект, проявяващ се при пълно изгаряне в кислородна атмосфера, с образуване на устойчиви оксиди, на 1 mol вещество при 298 K и 0,101 MPa.

Стандартна топлина на образуване $\Delta H^o_{f,298}$ на дадено съединение се нарича топлината, която съпровожда образуването на 1 mol от дадено химично съединение от прости вещества, при 298 K и 0,101 MPa. Определя се обикновено по закона на Хес въз основа на измерени опитно топлини на изгаряне или на разтваряне.

Интегралната топлина на разтваряне ΔH_{dis} представлява топлинният ефект, съпровождащ разтварянето на 1 mol вещество, при определени температура и налягане, в определен обем от разтворителя, с образуване на разтвор с определена концентрация. Диференциалната топлина на разтваряне ΔH_{dif} представлява топлинният ефект, съпровождащ разтварянето на 1 mol вещество, при определени температура и налягане, в достатъчно голям обем разтвор с определена концентрация, така че

концентрацията на разтвора практически не се променя. Диференциалната топлина на разреждане ΔH_{dil} представлява топлинният ефект, съпровождащ прибавянето на 1 mol разтворител към такова голямо количество разтвор, че практически концентрацията му не се променя. Определя се чрез експериментално изследване на зависимостта на разтворимостта от температурата.

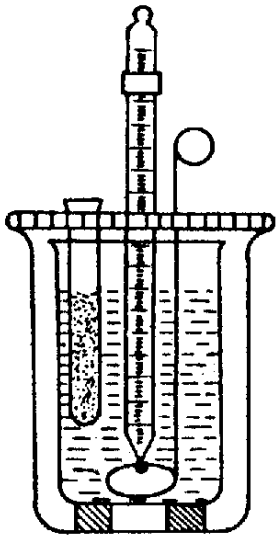
Неутрализационна топлина $\Delta H^o_{n,298}$ представлява топлинният ефект, съпровождащ неутрализацията на 1 eq силна киселина, със силна основа (или обратното) при достатъчно разредени разтвори. Реакцията е екзотермична и съответства на практика винаги на образуването на 1 mol течна вода от хидратираните йони H^+_{aq} и OH^-_{aq}. По този начин в разредени водни разтвори на силни киселини и основи $\Delta H^o_{n,298}$ има една и съща стойност – 57845 J/eq.

Топлината на хидратация $\Delta H^o_{h,298}$ на една безводна сол е топлинният ефект, съпровождащ взаимодействието на 1 mol от безводната сол със съответното количество кристализационна вода. $\Delta H^o_{h,298}$ се определя най-лесно като разлика между интегралните топлини на разтваряне на безводната сол и кристалохидрата.

Специфична топлина на омокряне $\Delta H^o_{w,298}$ е количеството топлина, което се отделя при омокряне на 1 kg абсолютно сухо вещество (руда, цимент, почва) с вода. $\Delta H^o_{w,298}$ зависи освен от повърхността, още и от минералния и химичен състав на пробата.

Експерименталното определяне на топлините на процесите се прави по калориметричния метод. Основно изискване при калориметричните изследвания е процесите да протичат бързо, еднозначно и докрай. Тъй като това изискване не винаги е изпълнено, определянето на топлините често представлява комбинация между непосредствено опитно калориметрично измерване и индиректни (обикновено изчислителни) процедури.

Калориметричните измервания са два вида: определяне на топлинни ефекти при постоянен обем – в т. нар. "калориметрични бомби" и определяне на топлинни ефекти при постоянно налягане в калориметри с постоянно налягане (включително т. нар. открити калориметри). На фиг. 5 е представен схематично един опростен лабораторен калориметър за течности. Във вътрешния съд с обем 400-800 cm^3 се поставя дест. вода, разтвор на киселина или основа, разтвор на сол и др. под., в зависимост от конкретната задача.



Фиг. 5. Лабораторен калориметър за течности

За по-добра изолация вътрешният съд е поставен в друг, по-голям съд (въздушен кожух) върху термоизолатори. Отгоре се поставя капак, който има три отвора – за бъркалка, за чувствителен термометър и за епруветка или ампула, в която се поставя изследваното вещество.

Същността на работата се състои в определяне на количеството топлина Q, отделено или погълнато вследствие извършването на някакъв процес. Основното калориметрично уравнение е:

$$Q = W . \Delta t^o, \qquad (13),$$

където W е общият топлинен капацитет на калориметричната система, а Δt^o е изменението на температурата на системата в резултат на процеса ($\Delta t^o = t_2 - t_1$, където t_1 е температурата преди, а t_2 - след протичане на съответната реакция).

Топлинният капацитет, с точност до няколко процента, може да се изчисли по формулата:

$$W = \Sigma m_i.c_i, \qquad (14),$$

където m_i са масите, а c_i специфичните топлинни капацитети на съответните еднородни части на калориметъра, участващи в топлинния обмен. По такъв начин топлинният капацитет на калориметъра съответства на количеството топлина, необходимо за нагряването му с 1°.

При изчисляване на топлинния капацитет на лабораторния калориметър за течности може да се използва формулата:

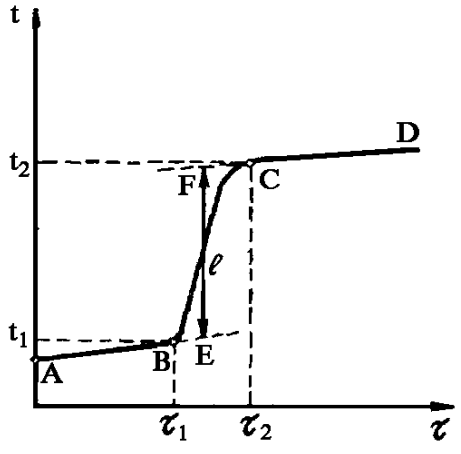
$$W = m_1.c_1 + m_2.c_2 + m_3.c_3 + m_4.c_4 + V.c_5, [J/K] \quad (15),$$

където m_1 е масата на стъклените части (вътрешен калориметричен съд или чаша, епруветка или ампула, стъклена пръчка и др. под.), m_2 - масата на дест. вода, поставена в чашата, m_3 - масата на изследваното вещество, m_4 - масата на бъркалката, по-точно на потопената част от нея в дест. вода, V - обемът на частта от термометъра, потопена в течността. V се определя с помощта на мерителен цилиндър - по обема на водата, изместена при потапянето на съответната част от термометъра. Специфичните топлинни капацитети съответно на стъклото, на дест. вода, на изследваното вещество, на материала, от който е разработена бъркалката, и на живак (може да се приеме, че 1 cm^3 живак има приблизително еднакъв обемен специфичен топлинен капацитет с 1 cm^3 стъкло) са отбелязани с c_1, c_2, c_3, c_4 и c_5.

След изчисляване на топлинния капацитет на калориметъра се пристъпва към най-важната част от опита – определянето на изменението на температурата Δt^o, обусловено от протичането на процеса. Калориметърът се сглобява, проверява се хода на бъркалката, подготвя се термометърът

Опитът се провежда в три периода – предварителен, който продължава най-малко 15 min, главен, чиято продължителност е свързана със скоростта на протичане на съответната реакция и обикновено не превишава 5 min и заключителен, продължаващ също минимум 10 min. В предварителния период калориметричната система най-напред се темперира около 10 min, след което започва отчитането на температурата примерно през 30 s или 1 min. Ако измерването на температурата с времето има равномерен ход, предварителният период може да се счете за завършен. В противен случай се продължава до достигане на желаното линейно изменение. Когато това стане, в калориметъра се извършва процесът, чийто топлинен ефект ще се измерва. С това започва главният период на измерването. Тъй като той се характеризира с бързо изменение на температурата, отчитанията се правят през по-кратки интервали (на 15 или 30 s). Когато изменението на температурата с времето стане отново равномерно, започва последният, заключителен период. На една минута се правят още десетина отчитания на температурата и опитът приключва.

На фиг. 6 е представена примерната графика на зависимостта “температура – време” за един екзотермичен процес. Подобни графики се строят на милиметрова хартия, като при $\Delta t^o \leq 1$ K за мащаб на ординатната ос се избира 1 cm ≅ 0,1 K, а при $\Delta t^o > 1$ K, мащабът е 1 cm ≅ 0,2 K. Както се вижда от фиг. 6, на графиката се очертават три участъка – линейните участъци AB и CD, съответстващи на предварителния и на заключителния период и участъкът BC, отговарящ на главния период. Ако опитът се проведе в адиабатно изолиран калориметър, линейните участъци ще бъдат успоредни на абсцисната ос. Тогава изменението Δt^o, дължащо се на протеклия процес, ще се определя точно от разликата в температурите след (t_2) и преди (t_1), извършване на опита.



Фиг. 6. Зависимост на изменението на температурата с времето при калориметричен опит; графично определяне на Δt^o

Когато се използва обикновен лабораторен калориметър за течности, измерената температурна разлика $t_2 - t_1$ не отговаря на истинското температурно изменение, поради топлообмена между калориметъра и обкръжаващата го среда. Тогава

$$\Delta t^o = (t_2 - t_1) \pm \delta \quad (16),$$

където δ е температурната поправка, свързана с топлообмена. Тя се намира графично. Правите AB и CD се

екстраполират до пресичането им с вертикалата EF. Вертикалата EF е прекарана така, че да се разделя на две равни части от линията BC (т. *l*). Това става лесно с помощта на обикновена мерителна линия, началото на която се плъзга по линията AB, като се следи едновременно общата дължина от AB до CD и частите, на които линията BC разделя общата дължина. Действителното изменение на температурата Δt^o се дава от отреза EF, отчетен съобразно приетия мащаб на ординатната ос. По този начин в Δt^o се включва и поправката δ.

2.2. Опитна част

Лабораторна работа № 1. Топлина на разтваряне

Цел на работата: Да се определи интегралната топлина на разтваряне на KNO_3 (или KCl).

Принадлежности: лабораторен калориметър за течности; чувствителен термометър; аналитична везна; бъркалка; епруветка; стъклена пръчка; дест. вода; KNO_3 (или KCl).

Начин на работа: Най-напред се определя топлинният капацитет на калориметъра, както бе посочено в раздел 2.1. За специфичния топлинен капацитет на KNO_3 се взема стойност 0,92 J/(g.K), а за KCl - 0,68 J/(g.K). Специфичните топлинни капацитети на стъклото, дест. вода и на материала, от който е изработена бъркалката (мед) съответно са: 0,84 J/(g.K); 4,19 J/(g.K); 0,39 J/(g.K). Може да се приеме, че 1 cm^3 живак има приблизително еднакъв обемен специфичен топлинен капацитет с 1 cm^3 стъкло.

Вътрешният съд се напълва с претеглено количество (напр. 500 g) дест. вода. В епруветката се поставят и претеглят с точност до 0,0001 g около 5-6 g от сухата, добре стрита сол. След това епруветката с изследваното съединение се поставя във вътрешния съд на калориметъра, в който са и термометърът и бъркалката. При спазване на описания в раздел 2.1. начин на работа се измерва изменението на температурата с времето. Главният период започва със счупването на епруветката със солта посредством стъклената пръчка, което е и началото на процеса на разтваряне.

Обработване на опитните данни: От графиката на зависимостта "температура-време" се определя по графичния метод действителното температурно изменение Δt^o. За изчисляване на интегралната топлина на разтваряне ΔH_{dis} се използва формулата:

$$Q_{dis} = -\Delta H_{dis} = (W \,.\, \Delta t^o \,.\, M) / m_3, \ [J/mol] \qquad (17),$$

където M е молекулната маса на солта в g/mol, а m_3 - масата на солта в g.

Лабораторна работа № 2. Топлина на омокряне

Цел на работата: Да се определи специфичната топлина на омокряне на глина.

Принадлежности: калориметър на Андрианов; термостат; аналитична везна; прецизен термометър; дест. вода; глина с частици, непревишаващи 1 mm.

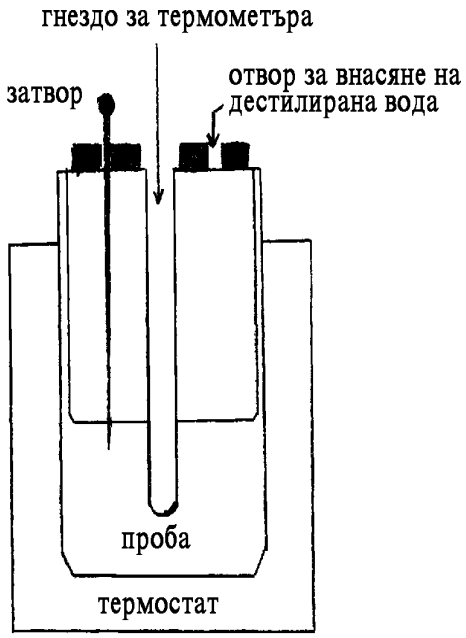
Начин на работа: Във външния цилиндър на калориметъра на Андрианов (фиг. 7) се поставя проба от абсолютно сухата глина, чиято маса *m* е определена предварително (около 10-15 g). Във вътрешния цилиндър се вливат около 50 cm^3 дест. вода. Подготвя се и термометърът, като се поставя в съответното гнездо. Целият калориметър се темперира в термостат при 25 ^oC, след което опитът започва. Началото на главния период се определя от момента, в който затворът се издърпа и водата встъпи в контакт с глината.

Топлинният капацитет W и действителното температурно изменение Δt^o се определят както бе посочено в раздел 2.1. За специфичния топлинен капацитет на глината се взема стойност 0,92 J/(g.K).

Обработване на опитните данни: Специфичната топлина на омокряне $\Delta H^o_{w,298}$ се изчислява по формулата:

$$Q_w = -\Delta H_w = (W \,.\, \Delta t^o \,.\, 10^3) / m, \ [J/kg] \qquad (18),$$

където m - маса на пробата в g.



Фиг. 7. Калориметър на Андрианов

Лабораторна работа № 3. Топлина на неутрализация

Цел на работата: Да се определи топлината на неутрализация на силна киселина със силна основа.

Принадлежности: лабораторен калориметър за течности; мерителен цилиндър от 1 dm^3; пипета от 25 cm^3; чувствителен термометър; бъркалка; епруветка; стъклена пръчка; дест. вода; 2 М разтвор на KOH (NaOH); 2 М разтвор на HCl; фенолфталейн.

Начин на работа: Най-напред се определя топлинният капацитет на калориметъра, както бе посочено в раздел 2.1. След това във вътрешния съд на калориметъра се поставят около 500 - 600 cm^3 дест. вода и 30 – 40 cm^3 KOH (NaOH). В епруветката се наливат точно 25 cm^3 2 М разтвор на HCl, с известна, предварително определена, точна концентрация. Във вътрешния съд се поставят и 2 - 3 капки от индикатора фенолфталейн. Ако цветът му не се промени в хода на опита, това е гаранция, че през цялото време основата е била достатъчно за пълното неутрализиране на киселината.

Калориметърът се сглобява, като термометърът, епруветката и бъркалката се поставят във вътрешния съд през отворите на капака. Започва темперирането на системата и отчитането на температурата става по методиката, описана в раздел 2.1. За начало на главния период служи моментът, в който с помощта на стъклената пръчка се счупва епруветката и започва екзотермичната реакция между киселината и основата.

Обработване на опитните данни: От графиката на зависимостта “температура – време” графично се определя действителното температурно изменение Δt^o. Топлината на неутрализация се изчислява по формулата:

$$\Delta H^o_{n,298} = (W \,.\, \Delta t^o) / n, \ [J/mol] \qquad (19),$$

където *n* е броят молове, които се съдържат в 25 cm^3 2 М разтвор на HCl.

3. ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

3. 1. Теоретични основи

Голяма част от химичните реакции не протичат докрай. Между концентрациите на изходните вещества и продуктите на реакцията се установява определено за дадени външни условия съотношение, което се запазва постоянно до промяна на външните условия. Системата се намира в състояние, наречено химично равновесие. То зависи от природата и количеството на реагиращите вещества, температурата и (за някои газови реакции) от налягането. Следните основни свойства характеризират химичното равновесие: Независимо дали се осъществява правата или обратната реакция, при постоянни външни условия, се достига до едно и също равновесно състояние. В състояние на равновесие системата има постоянен състав, като постоянството на състава е необходимо, но недостатъчно условие за наличие на равновесие. Промяната, макар и в малка степен, на някой от параметрите, от които зависи равновесието, води до установяване на ново равновесно

състояние. При връщане на този параметър към първоначалната му стойност, системата също се връща в изходното състояние. Независимо, че системата е в равновесно състояние, непрекъснато протичат правата и обратната реакция, като сумарният им ефект е взаимното компенсиране.

Според молекулно-кинетичните представи, химичното равновесие се разглежда като състояние, в което скоростите на правата реакция (при която се изразходват изходните вещества) и на обратната реакция (при която получените продукти на реакцията реагират помежду си и се получават изходните вещества) са равни. Обратимостта на химичното равновесие може да се изрази обобщено:

$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

Съгласно закона за действие на масите, за скоростта на правата реакция v_1 и за скоростта на обратната реакция v_2 са в сила зависимостите:

$$v_1 = k_1.C_A^a.C_B^b \quad (20)$$

$$v_2 = k_2.C_C^c.C_D^d \quad (21),$$

където k_1 и k_2 са скоростни константи – величини, които зависят от природата на веществата и температурата, но не и от концентрациите; C_A, C_B, C_C и C_D – моларни концентрации; a, b, c и d – стехиометрични коефициенти.

При установяване на химично равновесие се изравняват скоростите на правата и обратна реакция:

$$k_1.C_A^a.C_B^b = k_2.C_C^c.C_D^d \quad (22).$$

Съотношението между скоростните константи е:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\breve{C}_C^c \cdot \breve{C}_D^d}{\breve{C}_A^a \cdot \breve{C}_B^b} \quad (23),$$

където с Č са означени равновесните моларни концентрации (т. е. концентрациите на веществата в системата, когато тя е в равновесие), а K_C е равновесната константа (изразена чрез концентрации). K_C служи за количествена оценка на химичното равновесие. При дадени външни условия (T=const, P=const), K_C има една и съща стойност, зависеща от природата на веществата, участващи в реакцията. При хомогенни равновесия в газова фаза, вместо равновесни концентрации, в израз (23) се записват парциалните налягания на веществата при равновесие.

Химичното равновесие, което се е установило в границите на една и съща фаза, се нарича хомогенно. Когато в системата се е установило химично равновесие, в което участват две или повече фази, то се нарича хетерогенно.

Зависимости (20) - (23) са в сила за идеални разтвори и (както е показал опитът) за разредени реални разтвори. Те запазват валидността при концентрирани разтвори, ако вместо концентрации се използват активности. Активността *a* на дадено вещество се дефинира с израза:

$$a = f \,.\, C \quad (24),$$

където *f* е коефициент на активност, отчитащ взаимодействията между частиците на разтвора. При $C \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$ и $a \equiv C$.

Равновесната константа, записана чрез равновесните активности, се нарича термодинамична равновесна константа K_T:

$$K_T = \frac{\breve{a}_C^c \cdot \breve{a}_D^d}{\breve{a}_A^a \cdot \breve{a}_B^b} = \frac{\breve{C}_C^c \cdot \breve{C}_D^d}{\breve{C}_A^a \cdot \breve{C}_B^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (25).$$

От особено значение е уравнението, свързващо стандартната промяна на свободната енергия (на Гибс) на реакцията ΔG^o с равновесната константа на дадена реакция:

$$\Delta G^o = - R .T. \ln K_T \quad (26).$$

Ако $K_T > 1$, съответно $\Delta G^o < 0$, реакцията протича самоволно надясно. При по-голяма стойност на K_T реакцията протича по-пълно. Най-често, на практика израз (26) се прилага, като се работи с моларни концентрации, вместо с активности.

Много важна за практиката е зависимостта на равновесната константа от температурата. Тази зависимост, изведена при постоянно налягане, се нарича реакционна изобара (уравнение на Вант-Хоф):

$$d (\ln K) / dT = \Delta H^o / (R . T^2) \quad (27).$$

От реакционната изобара следва, че ако реакцията е екзотермична, т. е. $\Delta H^o < 0$, $d (\ln K) /dT$ също е <0, т. е. с повишаване на температурата равновесната контанта ще намалява и равновесието ще се изтегля към изходните вещества. При ендотермичните реакции ще е обратното – равновесието се изтегля към продуктите на реакцията при повишаване на на температурата. Това тълкуване за влиянието на температурата е в съответствие с емпирично установеното правило, показващо връзката между промяната на различните условия (състав, налягане, температура) и предизвиканото изместване на химичното равновесие. Това правило е известно като принцип за подвижното равновесие или принцип на льо Шателие-Браун и гласи: "Ако върху една система, намираща се в равновесие, се окаже външно въздействие чрез промяна на някое от условията, определящи равновесното положение, то се измества в посока на процеса, чието протичане намалява ефекта на приложеното въздействие." Съгласно принципа на льо Шателие-Браун, повишаването на концентрацията на някой от компонентите на процеса води до изтегляне на равновесието в посока на изразходването на този компонент и обратно, понижението на неговата концентрация – в посока на неговото получаване. Влиянието на налягането при газови реакции, протичащи с промяна на обема, е частен случай на проява на влиянието на концентрацията върху равновесието. Повишаването на външното налягане благоприятства протичането на реакцията в посока на намаляване на обема на системата.

За удобство в работата, диференциалната форма на реакционната изобара (27) се интегрира в неголям температурен интервал, от T_1 до T_2, в който ΔH^o практически не зависи от температурата:

$$\ln (K_2 / K_1) = (\Delta H^o / R) . (1 / T_1 – 1 / T_2) \quad (28).$$

Като се вземе предвид, че $\Delta H^o = -Q_p$ (където Q_p е топлинният ефект при P = const) се получава:

$$\ln (K_2 / K_1) = - Q_p . (T_2 - T_1) / (R . T_1 . T_2) \quad (29).$$

Израз (29) се използва за намиране на топлинния ефект на реакция, за която са определени опитно равновесните константи при две различни температури.

3.2. Опитна част

Лабораторна работа № 4. Изследване на химично равновесие в хомогенна система

Цел на работата: Да се изследва равновесието на реакцията:

$$2FeCl_3 + 2KI \Leftrightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl ,$$

като се изчислят равновесната константа K_C и топлинният ефект Q_p.

Принадлежности: термостат; 4 колби за йодно число (т. е. с шлиф и шлифови запушалки); 2 ерленмайерови колби от 250 cm^3; пипети – фол от 50, 20, 15 и 5 cm^3; разтвори на $FeCl_3$ и KI (с позната концентрация около 0,03 mol/dm^3); разтвор на $Na_2S_2O_3$ (0,015 mol/dm^3).

Начин на работа: а) Вземат се четири изсушени и номерирани от I до IV колби за йодно число. В две от тях се смесват определени количества (cm^3) от разтворите на $FeCl_3$ и KI, както е показано в таблицата:

Колби / разтвори	0,03 M $FeCl_3$	0,03 M KI
I и II	50 cm^3	50 cm^3
III и IV	55 cm^3	45 cm^3

б) Колбите се затварят плътно с шлифовите запушалки като I и III колба се поставят в термостата при определена (зададена от преподавателя) температура, а II и IV колба се оставят при стайна температура. В същото време запушена колба, пълна с дест. вода, се поставя да се охлади в хладилник или на студена водна струя.

в) След около 40 - 45 min от момента на смесване на разтворите от всяка колба последователно се вземат по 15 cm^3 за титруване. Взетите проби се наливат в чисти ерленмайерови колби, в които предварително са поставени 25 cm^3 студена дест. вода (за фиксиране на равновесието). При отпипетирване на пробите, колби I и III не се вадят от термостата.

г) Взетите проби се титруват максимално бързо след вземането им, като концентрацията на отделения реакционен продукт I_2 се определя по изразходваното количество 0,015 M разтвор на $Na_2S_2O_3$. За отчитане на еквивалентния пункт към титруваната проба, след промяна на цвета й от тъмнокафяв в жълт, се добавя скорбяла. Прибавянето на титранта $Na_2S_2O_3$ продължава и се прекратява, когато полученият син цвят изчезне. Отчита се изразходваният обем $Na_2S_2O_3$.

д) След нови 10-15 min от всички колби се взема втора серия проби, които се обработват по гореописания начин. Следва трета серия и т. н., докато изразходваните обеми от $Na_2S_2O_3$ за титруването на две последователни проби от една и съща колба не съвпаднат с точност 0,1 – 0,2 cm^3. В този случай може да се приеме, че системата е в равновесно състояние.

Обработване на опитните данни:

А. Изчисляване на равновесната константа

За пресмятане на равновесната константа е необходимо познаването на равновесните концентрации на участниците в окислително-редукционния процес: Fe^{3+}, I^-, Fe^{2+}, I_2. Тези концентрации се изчисляват по данните за изразходвания тиосулфат при последната серия титрувания. По-конкретно това става по следния начин:

а) Равновесна концентрация на йода $Č_{I2}$: Като се има пред вид реакцията, по която протича взаимодействието между тиосулфата и йода

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

$$Č_{I2} = V_{Na2S2O3} \,.\, C_{Na2S2O3} / (2\ V),\ mol/dm^3 \qquad (30),$$

където $C_{Na2S2O3}$ – точната концентрация на натриевия тиосулфат, mol/dm^3, $V_{Na2S2O3}$ – обемът натриев тиосулфат, изразходван при титруването на V cm^3 проба (напр. 15 cm^3).

б) Равновесната концентрация на Fe^{2+}, т. е. $Č_{Fe2+}$, се определя като се вземе предвид уравнението на реакцията, съгласно което:

$$Č_{Fe2+} = 2\ Č_{I2}\ ,\ mol/dm^3 \qquad (31).$$

в) Равновесната концентрация на Fe^{3+}, т. е. $Č_{Fe3+}$ е равна на разликата между началната концентрация на Fe^{3+} (C^o_{Fe3+}) и равновесната концентрация на Fe^{2+} ($Č_{Fe2+}$), съгласно уравнението на изследваната реакция. Началната концентрация на Fe^{3+} се определя по:

$$C^o_{Fe3+} = (C^o_{FeCl3} \,.\, V_{FeCl3}) / (V_{FeCl3} + V_{KI}) \qquad (32),$$

където C^o_{FeCl3} е концентрацията на изходния разтвор на $FeCl_3$, V_{FeCl3} и V_{KI} – обемите на $FeCl_3$ и на KI в cm^3, взети при приготвянето на първоначалните смеси в колби I - IV. За $Č_{Fe3+}$ се получава:

$Č_{Fe3+} = C^o_{Fe3+} - Č_{Fe2+} = [(C^o_{FeCl3} . V_{FeCl3}) / (V_{FeCl3} + V_{KI})] - 2\,Č_{I2}$, mol/dm^3 (33).

г) Равновесната концентрация на йодидните йони, т. е. $Č_{I^-}$ се получава на базата на разсъждения, аналогични на тези за $Č_{Fe3+}$, т. е.

$Č_{I^-} = C^o_{I^-} - Č_{I2} = [(C^o_{KI} . V_{KI}) / (V_{FeCl3} + V_{KI})] - 2\,Č_{I2}$, mol/dm^3 (34).

д) След изчисляване на равновесните концентрации на изходните вещества и продуктите на реакцията, се изчисляват средноаритметичните равновесни константи при температура T_1 (по данни за колби II и IV) и при температура T_2 (по данни за колби I и III).

Б. Изчисляване на топлинния ефект на реакцията

Топлинният ефект на реакцията при постоянно налягане Q_p се изчислява по зависимостта:

$-Q_p = \Delta H = [(R . T_1 . T_2) / (T_2 - T_1)] . \ln (K^*_2 / K^*_1)$ (35),

където K^*_2 и K^*_1 са средноаритметичните равновесни константи при температури T_2 и T_1.

Лабораторна работа № 5. Изследване на влиянието на външни фактори върху химичното равновесие

Цел на работата: Изследване влиянието на концентрацията на реагиращите вещества и на температурата върху химичното равновесие.

Принадлежности: чаша от 100 cm^3; ерленмайерова колба от 100 cm^3; мерителен цилиндър от 50 cm^3; епруветки; спиртна лампа; дест. вода; 0.002 M и конц. разтвор на $FeCl_3$; 0.002 M и наситен разтвор KSCN; конц. разтвор на NH_4OH; 0.5 M разтвор на $CuSO_4$; NH_4Cl на кристали; NaCl на кристали; KCl на кристали; разтвор на фенолфталейн.

Начин на работа:

Опит 1: В чаша от 100 cm^3 се смесват по 10 cm^3 0.002 M разтвор на $FeCl_3$ и 0.002 M разтвор KSCN. Получава се червен разтвор:

$FeCl_3 + 3KSCN \Leftrightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$.

Полученият разтвор се разделя поравно в четири епруветки. Към първата се прибавя конц. разтвор на $FeCl_3$, към втората – наситен разтвор на KSCN, към третата – няколко шпатулки KCl на кристали, четвъртата е за сравнение. Да се изрази равновесната константа за всяка от протичащите реакции. Да се обяснят опитните резултати, като се имат предвид цветът на разтвора във всяка от трите епруветки и принципът на льо Шателие-Браун.

Опит 2: В зависимост от концентрацията на лигандите, равновесието

$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \Leftrightarrow [CuCl_4]^{2-} + 6H_2O$

може да се измести в едната или другата посока.

В две епруветки са наливат по 5 cm^3 0.5 M разтвор на $CuSO_4$. Към едната епруветка се прибавя 1 g NaCl (на 4-5 порции), като след всяка нова порция епруветката се разклаща до пълно разтваряне на солта. Другата епруветка е за сравнение. Защо се променя цветът на разтвора в първата епруветка? Разтворът от първата епруветка се разрежда постепенно с 5 cm^3 дест. вода. Защо отново се променя цветът? Наблюдаваните промени да се обяснят, като се напише израз за равновесната константа и се има предвид принципът на льо Шателие-Браун.

Опит 3: В суха епруветка се поставят 1-2 g NH_4Cl и епруветката се нагрява на спиртна лампа. Наблюдава се намаляване на количеството на солта на дъното на епруветката и образуване на бял налеп по горните части на епруветката. Да се обясни наблюдаваното явление, като се има предвид, че получаването на NH_4Cl от амоняк и хлороводород е обратим процес

$NH_4Cl \Leftrightarrow NH_3 + HCl - Q$

и се използва принципът на льо Шателие-Браун.

Опит 4: В ерленмайерова колба от 100 cm^3 се наливат 50 cm^3 дест. вода. Поставят се 1-2 капки конц. разтвор на амоняк и 1-2 капки разтвор на фенолфталейн. Така полученият разтвор първо се нагрява до видима промяна в цвета и после отново се охлажда до стайна температура. Да се обясни наблюдаваното явление на основата на равновесието

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^- + Q$$

и принципа на льо Шателие-Браун.

4. ФАЗОВИ РАВНОВЕСИЯ

4. 1. Теоретични основи

Една хетерогенна система се намира във фазово равновесие, когато при дадените условия не настъпва промяна на броя и вида на фазите с времето.

Хетерогенните многофазни системи, в които се извършват процеси на преход на компонентите от една фаза в друга (фазови преходи), се характеризират с правилото (законът) на фазите на Гибс (за многокомпонентни системи). Законът на Гибс изразява числено зависимостта между броя на компонентите *k*, броя на фазите *f* и броя на степените на свобода *s*. За равновесна многофазна система, върху която от термодинамичните параметри влияние оказват само налягането и температурата, законът на фазите може да се запише така:

$$s + f = k + 2 \qquad (36).$$

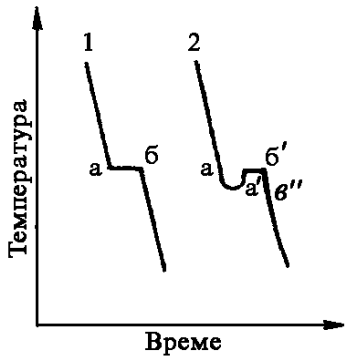
Под брой на степените на свобода или вариантност на системата се разбира броят на параметрите (*p*, *T*, *C* и др.), които са достатъчни, за да се определи еднозначно равновесното състояние на системата и които могат да бъдат изменяеми в известни граници, без да се промени броят и видът на фазите. Под фаза се разбира хомогенна част от една хетерогенна система, която е отделена от останалите еднородни части на системата с фазова граница и в която термодинамичните параметри имат еднакви стойности (или се изменят равномерно) в целия обем на тази част. Броят на независимите компоненти се определя от най-малкия необходим и достатъчен брой вещества, чрез които може да се опише качественият и количествен състав на всички фази, изграждащи системата, в условия на равновесие. Практически се намира като от общия брой вещества (в системата) се извади броят на независимите химични реакции, в които те участват помежду си. От правилото на фазите следва, че максимално възможният брой фази се реализира само в инвариантните системи ($s \rightarrow 0$), при напълно определени налягане и температура.

Правилото на фазите на Гибс представлява теоретична основа и на основния метод за изследване на хетерогенните системи – физикохимичния анализ. Той се заключава в следното: Измерва се някакво физично свойство на разтвора или стопилката (плътност, вискозитет, температура на кристализация, електропроводност, повърхностно напрежение и др. под.). Като се изменя последователно състава на системата се получават данни и се строи диаграма "свойство - състав на системата" (диаграма на състоянието). Най-важният въпрос във физикохимичния анализ се състои в изясняването на връзката между геометричните особености на диаграмата на състоянието и броя, химичната природа и границите на съществуване на фазите, образуващи се при взаимодействието на компонентите на разтвора или стопилката.

Важен дял от физикохимичния анализ представлява термичният анализ. Последният се основава на изследването на температурата на нагряваната или охлажданата система. Изменението на температурата в зависимост от времето се следи с помощта на обикновен термометър (напр. за системи, съдържащи компоненти с ниски температури на топене) или с предварително калибрирани обикновени или диференциални термодвойки (за по-високи температури).

Ако една стопилка се охлажда бавно, то нейната кристализация предизвиква температурно

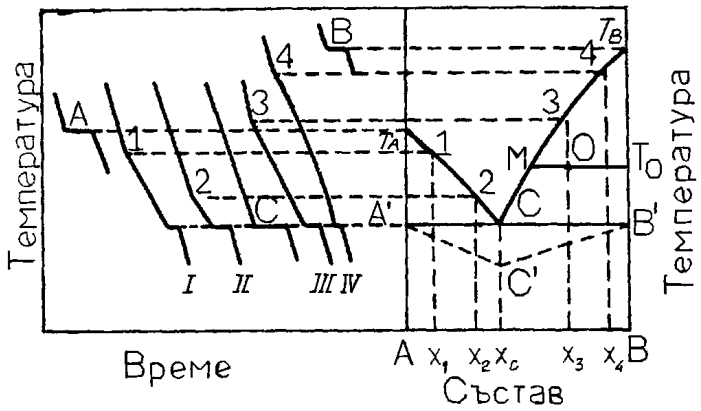
задържане, тъй като при този фазов преход се отделя топлина, компенсираща отвеждането на топлина в околната среда. Ето защо на графиката на зависимостта "температура-време", наричана още крива на охлаждане (фиг. 8), ъгловият коефициент dt / dτ рязко се променя. Той вече не е пропорционален на разликата в температурата на охлажданото вещество $t_{вещ}$ и тази на околната среда $t_{ок}$ (по закона на Нютон), както е до точка *а*. Всъщност точка *а* съответства на момента на отделяне на първия кристал.



Фиг. 8. Криви на охлаждане

Продължителността на хоризонталния участък върху кривата на охлаждане, съответстваща на времето, през което температурата на стопилката остава постоянна, зависи от количеството вещество и от скоростта на отвеждане на топлината. В момента на изчезване на последната капка течност (точка *в*) температурата отново започва да спада, тъй като загубената топлина в обкръжаващата среда не се компенсира от нищо. На практика поради преохлаждане и неравномерно разпределение на температурите в обема хоризонталният участък на идеалната крива се превръща в криволинеен (фиг. 8, крива 2).

Въз основа на получените криви на охлаждане може да бъде построена диаграма на състоянието, т. е. зависимостта на температурата на началото на кристализация от състава. На фиг. 9 е даден пример, който онагледява начина на построяване на диаграмата на състоянието (фазовата диаграма) на една двукомпонентна система.



Фиг. 9. Построяване на диаграма на състоянието на двукомпонентна система по кривите на охлаждане.

За построяване на пълната диаграма на състоянието е необходимо да се отразят измененията на всяка от променливите, влизащи в уравнението на състоянието, т. е. *p*, *T*, C_1, $C_2 \ldots C_k$, нанасяйки стойностите им по координатните оси. Повече от триизмерни диаграми не могат да бъдат построени, поради което се налагат редица опростявания. Така в системите с два или повече компонента се предпочита концентрациите да се изразят не в mol/dm^3, а в молни части или проценти. Точките върху диаграмата, характеризиращи състава и стойността на някакво свойство на системата (температура, налягане и др. под.), се наричат фигуративни точки.

Законът на фазите на Гибс, приложен към една двукомпонентна система, може да се запише по следния начин:

$$s = 4 - f \qquad (37).$$

Броят на равновесните фази в такава система не може да бъде по-голям от четири, а при f = 1 системата е най-много тривариантна.

В повечето случаи при изследване на двукомпонентни (бинерни) системи са от интерес само процесите на кристализация (или кондензация) и изпарение при постоянно налягане (процеси с кондензирани фази). Ето защо се изобразява съответното сечение на диаграмата (*p*, *T*, процентен състав) в равнина, перпендикулярна на оста на налягането. Така се получават диаграми на състоянието на двукомпонентните системи в координати: температури – състав, за които правилото на фазите се записва в следната форма:

$$s' + f = k + 1 \quad (38),$$

където s' - условен брой на степените на свобода, дължащ се именно на елиминирането на налягането като променлива.

Показаната на фиг. 9 изобарна диаграма всъщност се отнася за двукомпонентни системи с неограничена разтворимост на компонентите в течно състояние, с пълна неразтворимост в твърда фаза, както и с необразуване на химично съединение. Понякога съкратено тези диаграми се наричат диаграми на състоянието с прост евтектикум. На фиг. 9 линията T_AC представлява кривата на температурите на начало на кристализация на компонента *A*, а линията T_BC - кривата на температурите на начална кристализация на веществото *B*. Тези две линии се наричат още криви на топене или ликвидус-линии (*liquid* – течен) и те ограничават отдолу хомогенната течна фаза (стопилка, разтвор). Всяка точка от ликвидус-линиите изразява еднозначно връзката между температурата и състава на течната фаза, равновесна при тази температура с кристалите на единия компонент. По време на процеса на охлаждане, при отделяне на единия компонент в кристална фаза, съставът на стопилката се променя непрекъснато, съгласно т. нар. лостово правило. Напр. при температура T_O количественото съотношение между твърдата и течната фаза за система, изразена чрез фигуративна точка *O* е:

$$\textit{количество кристали B / количество стопилка} = OM / OT_O \quad (39).$$

Линията A'B' се нарича евтектична права или солидус-линия (*solid* – твърд). При най-малкото понижение на температурата под тази линия, компонентите съществуват само в твърда фаза.

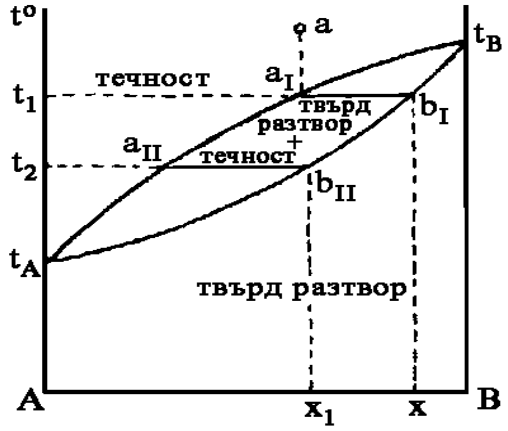
Тъй като двете ликвидус-линии се пресичат в една точка – точката *C* и по този начин последната лежи едновременно на T_AC и T_BC, точката *C* отразява равновесно съвместно съществуване на стопилка със състав X_C и чисти кристали на *A* и *B*. В т. *C* в системата има три фази и s' = 2 + 1 – 3 = 0, т. е. системата е (условно) авариантна. Точка *C* се нарича евтектична точка или просто – евтектикум. Във водносолевите бинерни системи евтектикумът се нарича криохидрат, а т. *C* - криохидратна точка. Както евтектичната смес, така и криохидратната, са механична смес от кристали на *A* и *B*, различими микроскопски. Над ликвидус-линиите системата е еднофазна и бивариантна, т. е. свободно могат да се променят две степени на свобода (два параметъра), без да се нарушава фазовото равновесие. Между ликвидус-линията T_AC и солидус-линията A'B' се намира хетерогенна област, която е съставена от кристали на веществото *A* и стопилка, а между линиите T_BC и A'B' - хетерогенна област, изградена от кристали *B* и стопилка. И в двете области s' = 1, т. е. системата е едновариантна. В известни граници може да се изменя само една независима променлива (или съставът или температурата).

Триъгълникът A'B'C' на фиг. 9 е т. нар. триъгълник на Таман. Той е получен като перпендикулярно на солидус-линията са нанесени отсечки, чиято дължина е пропорционална на продължителността на хоризонталните участъци (съответстващи на кристализирането на евтектичната смес) в кривите на охлаждане. През крайните точки на перпендикулярите са прекарани правите A'C' и B'C'и е получен триъгълникът A'B'C', проекцията на чиято височина CC' дава точно състава на евтектикума.

Диаграми на състоянието с прост евтектикум имат например следните бинерни системи (неизоморфни смеси): воластонит-анортит, диопсид-анортит, диопсид-окерманит, форстерит-диопсид, Cd - Bi, KCl – $AlCl_3$, $CHCl_3$ – $C_6H_5NH_2$, нафталин-фенол.

На фиг. 10 е показана примерна диаграма на състоянието на двукомпонентна система, образуваща (при втвърдяване) твърд разтвор. Горната крива е ликвидус-линията, а долната - солидус-линията. При охлаждане на стопилка, чийто състав и свойства се дават от фигуративна точка *a*, последната се премества надолу и при температура t_1 попада върху ликвидус-линията в точка a_l. При тази температура стопилката се оказва наситена по отношение на кристали, чийто състав се дава от точка *x*. По-нататъшното охлаждане на системата довежда до изменение както на течната, така и на твърдата фаза, която е в равновесие с нея. И двете се обогатяват на компонента *A*, като в стопилката този компонент естествено преобладава. Пълното изкристализиране на стопилката настъпва при температура t_2, когато съставът на твърдата фаза b_{II} се оказва еднакъв със състава на изходната стопилка. При съвсем бавно охлаждане след пълното

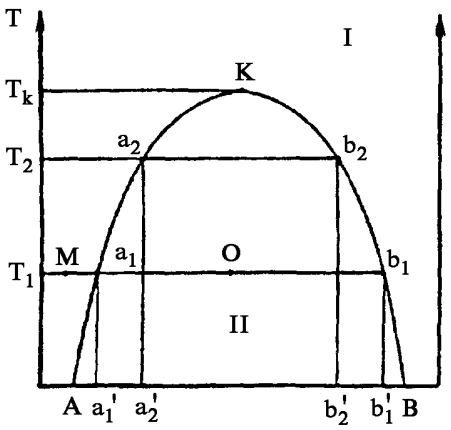
изкристализиране смесените кристали се оказват еднофазни, тъй като е осигурено достатъчно време за изравняване на състава на твърдия разтвор чрез дифузия.



Фиг. 10. Диаграма на състоянието на бинерна система с образуване на смесени кристали

Ако охлаждането е бързо, равновесието не се установява и се получават смесени кристали със слоист характер.

Често двете вещества в стопилка или в разтвор образуват несмесващи се една с друга течности. В геологията това явление се нарича ликвация. С повишаване на температурата взаимната разтворимост на течностите може да нараства и над някаква критична температура да бъде пълна. При температури под критичната двете течности се разслояват. Такива са системите фенол-вода, Al-Cd, Fe-Bi. На фиг. 11 е показана диаграма на състоянието на двукомпонентна течна система с ограничена разтворимост. Тя е получена, като при дадена температура са приготвени смеси от компонента *A* и компонента *B* в различно количествено съотношение, но с равен общ обем.



Фиг. 11. Диаграма на състоянието на двукомпонентна течна система с ограничена разтворимост

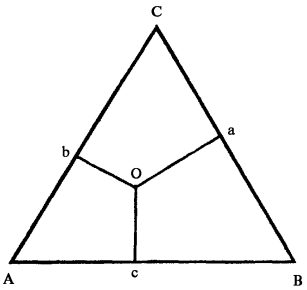
При температура T_1, напр. съставът се променя от точка *M* до точка a_1, като системата остава хомогенна. В точка a_1 разтворът на *B* в *A* става наситен и в системата се появява втори течен слой. Той изчезва едва след като процентното съдържание на *B* стане достатъчно голямо, за да се образува (след точка $в_1$) ненаситен хомогенен разтвор на *A* в *B*. С други думи в областта $Aa_1a_2Kв_2в_1B$ системата е хетерогенна. Линията АКВ се нарича бинодална крива. Съставът на двата наситени разтвора при температура T_1 се дава с точките a_1' и $в_1'$. При друга температура (T_2) съотношенията между *A* и *B*, при които настъпва разслояването са други и се отчитат в точките a_2' и $в_2'$. Отсечките $a_1в_1$ и $a_2в_2$ се наричат конoди. Над температура $T_к$, наречена критична, системата е хомогенна при всякакъв състав. Може да се предположи, че кривата на разтворимостта за всяка двойка течности (стопилки) с ограничена разтворимост трябва да бъде затворена. Отсъствието на долна критична температура може да се обясни с кристализацията на единия от компонентите. Ако отсъства горна критична температура, това може да се дължи на кипене или на достигане на критичната температура за равновесната система течност/пари.

Правилото на фазите на Гибс за системи, съставени от три компонента, може да се изрази така:

$$s = 3 - f + 2 = 5 - f \qquad (40).$$

Вижда се, че броят на равновесните фази може да бъде най-много пет, а степените на свобода – най-много четири. При петте променливи, влизащи в уравнението на състоянието за подобни системи, дори използването на изобарни разрези (т. е. p = const) и на процентни концентрации (или молни части) не може да опрости съществено графичното изобразяване. На практика се използва следният подход: Съставът на тройната система се изобразява с един равностранен триъгълник, наречен триъгълник на Гибс (фиг. 12). Трите върха на триъгълника съответстват на трите чисти компонента *A*, *B* и *C*, а всяка страна – на двукомпонентни системи A-B, A-C и B-C. На основата на триъгълника се отчита съставът на бинерната смес

A-B, като количеството на компонента *A* расте от дясно на ляво, а на компонента *B* – от ляво на дясно. На другите две страни на триъгълника (AC и BC) се отчитат съставите на бинерните смеси AC и BC, като количеството на компонента *C* расте от основата на триъгълника към върха му и за двете смеси. Всички точки, лежащи в равнината на триъгълника, изразяват състава на трикомпонентната система, като сумата от молните части на трите компонента е 1. Сумата от перпендикулярите, спуснати от която и да е точка към страните на равностранния триъгълник е равна на височината на триъгълника, приета за 1 или 100 %. Съдържанието на всеки от компонентите на системата, изразена чрез фигуративна точка *O* се определя от перпендикуляра, спуснат към страната, лежаща срещу съответния връх.



Фиг.12. Триъгълник на Гибс

При трикомпонентните системи важно практическо значение има т. нар. закон за разпределението. Ако към две несмесващи се течности *A* и *B*, образуващи фази I и II, се прибави трети компонент *C* (в твърдо, течно или газообразно състояние), който се разтваря и в двата течни слоя, без да изменя тяхната взаимна разтворимост, то при T=const отношението на концентрациите на този компонент в двата слоя е постоянна величина, наречена коефициент на разпределение $K_{I,II}$:

$$K_{I,II} = C_I / C_{II} \qquad (41),$$

където C_I и C_{II} са съответно концентрациите на компонента *C* във фази I и II. При концентрирани разтвори вместо с концентрации се работи с активности. Зависимост (41) е в сила само когато третият компонент се разтваря в двата течни слоя в еднакво състояние (напр. под формата на мономерни молекули). Когато молекулите на разтвореното вещество се променят по някакъв начин при разтварянето (напр. асоциация, дисоциация и др.), тогава законът за разпределението има вида:

$$K_{I,II} = a_I / a_{II}^n \qquad (42),$$

където *a* е активността на веществото в съответната фаза и степенният показател *n* при дадена температура не зависи от концентрацията, а от свойствата на трите компонента, образуващи сместа.

4.2. Опитна част

Лабораторна работа № 6. Бинерна система с прост евтектикум

Цел на работата: Да се построи диаграма на състоянието на двукомпонентна система с прост евтектикум нафталин-фенол.

Принадлежности: 10 облодънни колби с дълги шийки от 50 cm^3 с коркови запушалки и прецизен термометър до 100 ^oC; статив; водна баня; секундомер; нафталин ($C_{10}H_8$); фенол (C_6H_5OH).

Начин на работа: В десетте колби се приготвят добре разбъркани смеси с различен процентен състав, но с еднаква обща маса (16 g), както е показано в таблицата по-долу:

№ на колбата	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нафталин, g	16	12	10	8	6	5	4	3	2	0
Фенол, g	0	4	6	8	10	11	12	13	14	16

Колбите се затварят плътно със запушалките, през които преминават термометрите и след това се нагряват на водна баня до получаването на хомогенна стопилка. Охлаждането става на въздуха, след изсушаването на колбите отвън с филтърна хартия и при лекото периодично разбъркване на смесите посредством термометрите. През равни интервали от време (напр. 30 s) се отчита и записва температурата. При появяването на първите кристали охлаждането не се преустановява, но в

лабораторната тетрадка се отбелязва направеното наблюдение. Чистите вещества се охлаждат малко под температурата на начало на кристализацията, а останалите смеси – до пълното затвърдяване на евтектикума. Тъй като за системата нафталин-фенол евтектичната температура е близка до стайната, за получаването на достатъчно отчетливи резултати колбите с изследваните смеси могат да се поставят в студена вода или вода, смесена с лед.

Обработване на опитните данни: От данните температура - време се построяват кривите на охлаждане и за десетте колби със смеси. По кривите на охлаждане и по записания отчет за наблюденията по време на отнемането на топлина от стопилките се уточняват температурите на начало на кристализация на чистите вещества и на системите и на затвърдяване на евтектикума (за смесите). Тези температури се нанасят в таблица с антетка, показана по-долу и по тях се чертае диаграмата на състояние на двукомпонентната система, както бе показано на фиг. 9.

№ на	Състав, %		Температура на начало на	Температура на затвърдяване
сместа	*A* (нафталин)	*B* (фенол)	кристализация, °C	на евтектикума, °C

Лабораторна работа № 7. Бинерна система с ограничена разтворимост

Цел на работата: Да се построи диаграма на състоянието на двукомпонентната система с ограничена разтворимост фенол-вода.

Принадлежности: 11 епруветки с коркови запушалки; 3 прецизни термометри до 100 cm^3; 3 бехерови чаши от 400 cm^3 (висока форма); котлон; фенол (C_6H_5OH); дест. вода; лед.

Начин на работа: В епруветките се приготвят смеси от фенол и вода с еднакво общо количество и различен процентен състав, както следва:

№ на епруветката	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вода, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Фенол, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Някои от получените смеси са хомогенни (прозрачни), други – хетерогенни (от два течни слоя) – мътни.

В чаша №1 се поставят добре запушените епруветки с номера 1, 9, 10, вода и термометър. Тази чаша се охлажда постепенно до около 0 °C (с лед) и след това се нагрява до около 25 °C. Чаша №2 с епруветки № № 2, 8 и 11 и термометър се загрява и охлажда бавно в диапазона 35-40 °C, а чаша № 3 с епруветки № № 3, 4, 5, 6, 7 и термометър се загрява и охлажда бавно в диапазона от около 50 °C до 70 °C. С помощта на термометрите се отчита температурата, при която съответната смес става хомогенна (т. е. прозрачна) или се образуват два течни слоя (и сместа внезапно потъмнява). Разликата в отчетените температури на просветляване и помътняване не бива да надвишава 1 °C.

Обработване на опитните данни: Получените данни се обобщават в таблицата, посочена по-долу и по тях се построява диаграмата на състоянието на бинерната система с ограничена разтворимост. При начертаването да се има пред вид, че експерименталните точки за епруветки № № 10 и 11 не принадлежат към бинодалната крива, а към кривата на равновесие хомогенна течна фаза – твърд фенол.

№ на	Състав (%)		Температура (°C)		
сместа	*A* (фенол)	*B* (вода)	на просветляване	на потъмняване	средна

Лабораторна работа № 8. Определяне на коефициента на разпределение на йод между органичен и неорганичен разтворител

Цел на работата: Да се определи коефициентът на разпределение на йод между органичен и неорганичен разтворител.

Принадлежности: 4 колби за йодно число от 200-250 cm^3; две ерленмайерови колби от 200-250 cm^3; 4 делителни фунии от 200-250 cm^3; клатачна машина; бюрета; пипета от 5 cm^3; пипета от 25 cm^3; 0.05 М разтвор на йод в органичен разтворител (етер, бензен, толуен, дихлоретан); 0.001 М и 0.05 М разтвор на $Na_2S_2O_3$; разтвор на скорбяла.

Начин на работа: В колбите за йодно число се приготвят четири смеси, както е показано в таблицата:

№ на сместа	1	2	3	4
Количество 0.05 М разтвор на I_2 в органичен разтворител, cm^3	5	10	12	15
Количество органичен разтворител, cm^3	15	10	8	5
Количество вода, cm^3	100	100	100	100

Приготвените смеси се разклащат в продължение на 30-40 min с клатачна машина. След това съдържанието им се налива в делителни фунии и се изчаква 15-20 min, за да се разслоят фазите. Водният и неводният слой се разделят и във всеки от тях се определя съдържанието на йод чрез титруване с разтвор на $Na_2S_2O_3$, при индикатор скорбяла. За определяне на концентрацията на йода в органичния слой се вземат проби от 5 cm^3, които се пренасят в ерленмайерова колба, съдържаща 25 cm^3 дест. вода. Добавят се 2-3 капки скорбяла и се титрува с 0.05 М разтвор на $Na_2S_2O_3$ до обезцветяване. Записва се обемът на изразходвания разтвор на $Na_2S_2O_3$. Титруват се две успоредни проби и резултатите се осредняват. За определяне на концентрацията на йода във водния слой се вземат 25 cm^3 проба, която се титрува по същия начин, но с 0.001 М разтвор на $Na_2S_2O_3$.

Обработване на опитните данни: Резултатите се оформят в следната таблицата:

№ на сместа	Воден слой			Неводен слой			lgC_1	lgC_2	$K_{I,II}$
	Обем проба взет за титруване, cm^3	Обем 0.001 М $Na_2S_2O_3$, изразходван при титруването	Концентрация на йода във водния слой, C_2	Обем проба взет за титруване, cm^3	Обем 0.05 М $Na_2S_2O_3$, изразходван при титруването	Концентрация на йода в органичния слой, C_1			

За пресмятане на коефициента на разпределение е необходимо да се знае коефициентът *n*.

Експериментално получените данни се нанасят на графика в координати lgC_1 – lgC_2. Тангенсът на ъгъла, който получената права сключва с положителната посока на абсцисната ос е равен на *n*. По зависимост (42) се изчислява коефициентът на разпределение за всяка от изследваните смеси, като вместо с активности се работи с концентрации, т. като получените разтвори са достатъчно разредени.

5. ХИМИЧНА КИНЕТИКА

5. 1. Теоретични основи

Химичната кинетика изучава скоростта и механизма на протичане на химичните процеси и влиянието на различни фактори върху тях. Скоростта (v) на една хомогенна химична реакция се дефинира като изменението на количеството реагиращо вещество или продукт на реакцията за единица време в единица реакционно пространство:

$$v = \pm (1 / V) . (dn / d\tau) \qquad (43),$$

където V – обемът на разглежданата система, n – броят на моловете на някое от участващите в реакцията вещества, τ - времето за протичане на процеса. Знакът "+" се поставя, когато се следи

изменението на броя молове на някой от продуктите на реакцията, а знакът "-" се използва, когато се следи изменението на броя молове на някое от изходните вещества. (Скоростта на реакцията може да бъде само положителна величина.) При разглеждане на хомогенни хомофазни реакции, извършващи се при постоянен обем V, последният може да бъде внесен под знака на диференциала и за скоростта се получава:

$$v = \pm dC / d\tau \quad (44),$$

тъй като C = n/ V е концентрацията на разглеждания компонент.

При протичането на хетерогенни реакции, скоростта на реакцията зависи от съотношението на площта на междуфазовите граници, на които протича химичното превръщане към обема на реакционната смес.

Върху скоростта на една хомогенна химична реакция влияние оказват концентрациите на реагиращите вещества, температурата и наличието на катализатори (при т. нар. каталитични реакции). Върху скоростта на една хетерогенна химична реакция влияние оказват площта на междуфазовите граници, концентрацията на реагиращите вещества, температурата, наличието на катализатори (при хетерогенно-каталитичните реакции) и др. специфични параметри (напр. коефициента на дифузия).

Зависимостта на скоростта на една хомогенна химична реакция от концентрацията на реагиращите вещества се нарича кинетично уравнение. За реакция от вида:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots \rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots$$

кинетичното уравнение има следния общ вид:

$$v = - dC / d\tau = k \cdot C_1^{\nu 1} \cdot C_2^{\nu 2} \ldots \quad (45),$$

където C_1, C_2 … са концентрациите на реагиращите вещества, ν_1 ,ν_2 … са числа, определени по опитен път. Обикновено те не съвпадат по стойност със стехиометричните коефициенти от сумарното уравнение на реакцията. Всяко такова число определя порядъка на реакцията спрямо съответното вещество. Сумата от всички степенни показатели в кинетичното уравнение (45) определя порядъка на реакцията като цяло.

Една реакция от първи порядък може да се представи схематично по следния начин:

$$A \rightarrow B$$

Кинетичното уравнение, написано като се използва концентрацията на реагиращото вещество, в диференциална форма има вида:

$$-dC_A / d\tau = k \cdot C_A \quad (46).$$

В интегрална форма уравнението има вида:

$$\ln C_A = - k.\tau + const \quad (47).$$

Стойността на интеграционната константа се намира като се вземе пред вид, че при $\tau = 0$, $C_A = C_A^o$. Тогава

$$\ln (C_A^o / C_A) = k \cdot \tau \quad (48).$$

В последната зависимост може C_A да се замести с $C_A^o/ 2$, а τ с $\tau_{1/2} = \tau / 2$. $\tau_{1/2}$ се нарича презполовително време (време на полуразпад при реакции на радиоактивно разпадане) и представлява времето, за което реагира половината от изходното вещество. След заместването се получава:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k \quad (49).$$

Обобщено, за реакции от първи порядък презполовителното време не зависи от концентрацията на изходното вещество.

Понякога е по-удобно моментната концентрация C да се представи като разлика между изходната концентрация C^o и концентрацията на вече прореагиралото вещество X. Тогава кинетичното уравнение може да се запише във вида:

$$\ln [(C^o - X) / C^o] = - k.\tau \quad (50)$$

или

$$\lg [C^o / (C^o - X)] = (k.\tau) / 2{,}303 \quad (51).$$

Една реакция от втори порядък може да се представи схематично по следния начин:

$A + B \rightarrow C.$

При равенство на концентрациите на изходните вещества, кинетичното уравнение, в диференциална форма, може да се запише във вида:

$$-dC / d\tau = k . C^2 \quad (52).$$

След интегриране и преобразуване за презполовителното време се получава:

$$\tau_{1/2} = 1 / (k . C^o) \quad (53).$$

При $C_A \neq C_B$, кинетичното уравнение има вида:

$$-dC / d\tau = k . C_A . C_B \quad (54).$$

Реакция от трети порядък може да се представи схематично по следния начин:

$A + B + C \rightarrow D.$

Кинетичното уравнение, в диференциална форма, (при $C_A=C_B=C_C$) може да се запише във вида:

$$-dC / d\tau = k . C^3 \quad (55).$$

След интегриране и преобразуване за презполовителното време се получава:

$$\tau_{1/2} = 3 / (2 . k . C^{o2}) \quad (56).$$

В горните уравнения (46) – (56) с *k* е означена скоростната константа. Тя показва с каква скорост протича реакцията при концентрации на реагиращите вещества, равни на единица, т.е. k не зависи от концентрацията. Скоростната константа зависи от природата на реагиращите вещества, температурата, наличието на катализатори и средата, в която протича реакцията. Скоростната константа има различни измерения в кинетичните уравнения от различен порядък. Измерението на скоростната константа за реакции от I порядък е "време$^{-1}$", напр. [s^{-1}], за реакции от II порядък – "концентрация$^{-1}$.време$^{-1}$", напр. [$dm^3mol^{-1}s^{-1}$], за реакции от III порядък - "концентрация$^{-2}$.време$^{-1}$", напр. [$dm^6mol^{-2}s^{-1}$]. Порядъкът на реакциите може да се определи по метода на подбора на кинетичното уравнение. Експерименталните данни на зависимостта на концентрацията от времето се поставят в различните кинетични уравнения. Ако стойностите на скоростната константа, изчислена по уравнението за съответния порядък, се запазят постоянни в рамките на грешката, реакцията е от съответния порядък.

Зависимостта на скоростната константа (а с това и на скоростта на химичните реакции) от температурата се описва с емпиричното уравнение на Арениус:

$$k = A . \exp [-E_a / (R . T)] \quad (57)$$

или

$$lgk = lgA - [E_a / (2{,}303 \cdot R \cdot T)] \quad (58),$$

където R е универсалната газова константа, T – температурата в градуси Келвин, E_a е активиращата енергия. E_a се дефинира като разликата между енергията на активните молекули (молекулите на изходните вещества, които са способни да реагират помежду си) и средната енергия на всички молекули на изходните вещества в системата. Предекспоненциалният фактор *A* в уравнението на Арениус отчита влиянието на молекулността на реакцията, т. е. броят на срещналите се и реагирали молекули, стеричните фактори и природата на разтворителя. Изчислява се точно като се вземе предвид теорията на ударите и теорията на преходното състояние (на активния комплекс). E_a практически не зависи от температурата. Затова логаритмичната форма на уравнението на Арениус, даваща линейна връзка между lgk и 1/T, може да се използва за аналитично или графично намиране на предекспоненциалния фактор *A* и активиращата енергия E_a. Когато са налице експериментални данни за стойностите на скоростните константи при две различни температури (различаващи се с поне 7-8 ^oC), тогава E_a се изчислява по зависимостта:

$$E_a = [2{,}303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)] \cdot lg (k_2 / k_1) \quad (59),$$

където k_2 и k_1 са скоростните константи при температури T_2 и T_1, R – универсалната газова константа. Уравнението се прилага за няколко двойки температури и получените стойности за E_a се осредняват.

По графичния метод предекспоненциалният фактор и активиращата енергия се намират съответно по отреза и ъгловия коефициент на правата, получена при нанасяне на експерименталните точки в координатна система с оси y = lgk и x = 1/T.

Нарастването на скоростта на химичните реакции под въздействието на катализатори е свързано обикновено с понижение на активиращата енергия. Най-често влиянието на катализатор с концентрация C_k се изразява със зависимостта:

$$k_k = k \cdot C_k \quad (60),$$

където k_k и k са съответно скоростните константи на реакциите с и без катализатор.

Йонната сила на разтвора $I = ½ \Sigma C_i \cdot z_i^2$ (C_i – концентрация, z_i – валентност на i-тия йон, *сумира се по i*) също оказва значително влияние върху скоростната константа (съответно върху скоростта) на реакциите между йони:

$$\ln k = \ln k_0 + 1.018 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (61),$$

където k_o – скоростната константа на безкрайно разреден разтвор, z_A и z_B - валентностите на реагиращите йони.

Хетерогенните реакции са многостадийни процеси, протичащи в следната последователност от елементарни стадии: дифузия на реагентите от обема на течната система към външната повърхност на твърдото тяло или в обема на неговите пори; адсорбция на реагентите върху твърдата повърхност с образуване на междинни съединения от хемосорбционен тип; химична реакция с участието на твърдия реагент или повърхностния слой на твърдия катализатор, при което се образуват продуктите на реакцията; десорбция на получените продукти от реакционната повърхност; дифузия на продуктите към обема на течната фаза.

Скоростта на хетерогенните процеси като цяло се определя от скоростите на отделните стадии и тяхното съотношение. Когато някой от стадиите протича със скорост много по-малка от скоростта на останалите стадии, този стадий определя общата скорост на реакцията. В зависимост от това хетерогенният процес може да протича в кинетичната област на реагиране, когато скоростта на химичната реакция $v_{хим}$ е много по-малка от скоростта на дифузия $v_{диф}$ или в дифузионната област на реагиране, ако $v_{хим} >> v_{диф}$. Когато процесът протича в дифузионната област на реагиране, кинетиката му се определя от законите на дифузията. Когато във всеки елементарен обем от дифузионния поток

за единица време постъпва толкова вещество, колкото напуска същия обем, се осъществява стационарна дифузия. При такъв тип дифузия непосредствено до междуфазовата граница се образува неподвижен слой с дебелина δ (с големина от порядъка на няколко молекулни диаметъра). През този слой веществото се транспортира само благодарение на дифузията. Дебелината на слоя намалява при интензивно разбъркване. Скоростта на стационарна дифузия в посока към течната фаза се дава с израза:

$$dC / d\tau = D . S . (C_S – C) / (V . \delta) \quad (62),$$

където: C и C_S – концентрацията на веществото съответно в течната фаза и на повърхността на твърдата фаза; S – външната повърхност на твърдото тяло; V – обема на реакционната система; D – коефициент на дифузия – количеството вещество, преминало за единица време през единица площ, перпендикулярна на посоката на дифузионния поток, при градиент на концентрацията равен на единица (измерва се в "дължина^2/време").

Скоростта на реакцията, протичаща в дифузионната област, при постоянна скорост на разбъркване (т.е. δ=const), се представя с израза:

$$V_D = dC / d\tau = k_D . (C_S – C) \quad (63),$$

където:

$$k_D = D . S / (V . \delta) \quad (64)$$

е скоростната константа на дифузия. Тя може да бъде определена чрез използване на интегралното уравнение на реакция от първи порядък:

$$k_D = (1 / \tau). \ln [C_S / (C_S – C)] \quad (65),$$

в което концентрацията се променя от 0 до C за време от 0 до τ.

5. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 9. Изследване на влиянието на различни фактори върху скоростта на хомогенни химични реакции

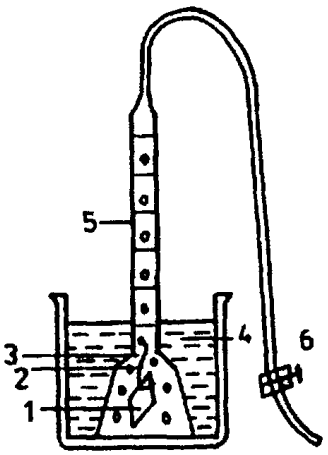
Цел на работата: Да се изследва влиянието на природата и концентрацията на реагиращите вещества, температурата, йонната сила на разтвора и наличието на катализатори върху скоростта на хомогенни химични реакции.

Принадлежности: стъклена чаша от 800 или 1000 cm^3; евдиометър; мерителни цилиндри от 5,10 и 25 cm^3; пет ерленмайерови колби от 150 или 200 cm^3; чаша от 200 cm^3 (висока форма); 2 пипети от 10 cm^3, снабдени с гумена круша; 2 бутални пипети от 2 cm^3; статив с епруветки; термометър; водна баня; секундомер; цинкови пластинки; цинкови гранулки; 0,1 M разтвор на CH_3COOH; 0,1 M разтвор на HCl; 0,5 % разтвор на $Na_2S_2O_3$; 0,5 % и 30 % разтвор на H_2SO_4; 3 % разтвор на H_2O_2; прясно приготвен разтвор на скорбяла; 0,01 M и 0,1 M разтвор на KI; 0,001 M разтвор на $Na_2S_2O_3$; 0,01 M разтвор на $Na_2S_2O_8$; 1 M и 0,1 M разтвор на KNO_3; 0,1 M и 0,005 M разтвор на $KMnO_4$; 3 % разтвор на $MnSO_4$; 5 % разтвор на $H_2C_2O_4$.

Начин на работа:

Опит 1: Влияние на природата на реагиращите вещества

Предварително почистена с шкурка, обезмаслена със спирт и подсушена цинкова пластинка *1* се закача на кукичката *2* на евдиометъра *3* (фиг. 13). Така монтираният образец се потапя в разтвора на CH_3COOH, поставен в чашата *4*. Бюретата *5* се напълва с разтвора до деление, удобно за отчитане, затваря се кранът *6* и се отбелязва нивото на течността в бюретата.



Фиг. 13. Схема на евдиометър

След това през определени интервали време се отчита промяната на обема на течността в бюретата, равна на обема на отделения H_2. Опитът се повтаря, като CH_3COOH се замени с HCl. По обема на отделения H_2, като се използва законът за еквивалентите (и като се знае, че 1 еквивалент H_2 заема 22,4 dm^3) се изчислява масата и моловете на прореагиралия Zn. Изчислява се моментната (v_i) и средната (v') скорост на реакцията на Zn с CH_3COOH и HCl – по следните формули:

$$v_i = m_{Zn} / (\tau_i \, . \, S) \qquad (66)$$

$$v' = \Sigma \, v_i / i \qquad (67),$$

където m_{Zn}- масата прореагиралия Zn за време τ_i, S – площта на пластинката, i – брой отчитания. На базата на получените резултати се прави извод за влиянието на вида на киселината върху скоростта на разтварянето на цинка.

Опит 2: Влияние на концентрацията на реагиращите вещества

2А. Взаимодействието между натриев тиосулфат и сярна киселина протича на два етапа:

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$

$H_2S_2O_3 \rightarrow SO_2 + H_2O + S\downarrow$

Първият етап протича бързо, вторият е по-бавен и той определя скоростта на процеса (т. е. реакцията е от псевдопърви порядък). Степента на протичане на втория етап може да се проследи като се наблюдава помътняването на разтвора от отделената елементарна сяра.

В три чисти сухи епруветки се поставят 0,5% разтвор на $Na_2S_2O_3$ и H_2O както е дадено в таблицата:

№ епруветка, реагент	1	2	3
$Na_2S_2O_3$, cm^3	5	10	15
H_2O, cm^3	10	5	-

Към всяка от епруветките (последователно !) се добавят по 5 cm^3 0,5% разтвор на H_2SO_4, като точно, с хронометър, се засича времето на началото на реакцията – моментът на смесване на разтворите на $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4. Точно се отчита и времето на края на реакцията – появата на помътняване в епруветката от отделената свободна сяра. (За лесно установяване на помътняването епруветката с реагентите се сравнява с епруветка пълна с дест. вода.) Резултатите от опита се оформят в таблица от вида:

№ епруветка	$Na_2S_2O_3$, cm^3	H_2O, cm^3	H_2SO_4, cm^3	Условна конц. на $Na_2S_2O_3$	Време τ за поява на помътняване, s^{-1}	Относителна скорост $v \approx 1/\tau$
1	5	10	5	C		
2	10	5	5	2C		
3	15	-	5	3C		

Да се начертае графика $v=f(C_{Na2S2O3})$ и да се обяснят получените резултати.

2Б. Взаимодействието между калиев йодид и водороден пероксид в кисела среда протича по реакцията:

$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + K_2SO_4 + I_2$.

Отделеният йод може да се докаже с разтвор на скорбяла, при което се получава синьо оцветяване. Времето за поява на оцветяването може да се използва за отчитане на скоростта на протичане на реакцията.

В три чисти сухи епруветки се поставят 0,01 М разтвор на KI и H_2O както е дадено в таблицата

№ епруветка, реагент	1	2	3
KI, cm^3	2	4	6
H_2O, cm^3	4	2	-

Към всяка от епруветките се добавят по 1 cm^3 (прясно приготвен!) разтвор на скорбяла и 1 cm^3 0,5 % М разтвор на H_2SO_4. Разтворите се смесват добре и във всяка епруветка (последователно !) се прибавят по 2 cm^3 3 % разтвор на H_2O_2, като точно, с хронометър, се засича времето на началото на реакцията – моментът на добавяне на H_2O_2. Отчита се времето за поява на синьо оцветяване на разтвора.

Резултатите от опита се оформят в таблица от вида:

№ епруветка	KI, cm^3	H_2O, cm^3	H_2SO_4, cm^3	H_2O_2, cm^3	Условна конц. на KI	Време τ за поява на оцветяване, s^{-1}	Относителна скорост $v \approx 1/\tau$
1	2	4	1	2	C		
2	4	2	1	2	2C		
3	6	-	1	2	3C		

Да се начертае графика $v = f(C_{KI})$ и да се обяснят получените резултати.

Опит 3: Влияние на температурата

В три сухи епруветки, снабдени с тапи, се налива по 5 cm^3 0,5% разтвор на $Na_2S_2O_3$ и 5 cm^3 дест. вода, а в други три - по 5 cm^3 0,5% разтвор на H_2SO_4. Една епруветка, съдържаща разтвор на $Na_2S_2O_3$ и една, съдържаща разтвор на H_2SO_4 се поставят в чаша, съдържаща темперирана на стайна температура вода. След 5-6 min се измерва температурата на водата и съдържанието на двете епруветки се смесва и се разбърква. Втора двойка епруветки се темперира на водна баня при температура с 15 ^oC по-висока от стайната, след което съдържанието им се смесва. Същата операция се повтаря с третата двойка епруветки, но при температура с 30 ^oC по-висока от стайната. За начало на реакцията между $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 (за всяка двойка епруветки) се счита моментът на смесването им. Времето от смесването до появата на мътилка, т.е. до получаването на продукти на реакцията (виж опит 2А) се засича с хронометър.

Резултатите от опита се оформят в таблица от вида:

Температура, ^oC	Време τ за поява на помътняване, s^{-1}	Относителна скорост $v \approx 1/\tau$

Влиянието на температурата върху скоростта на реакцията се изразява графично, като по оста *x* се нанася температурата, а по *y* – относителната скорост. Какъв е видът на зависимостта?

Опит 4: Влияние на йонната сила на разтвора

Реакцията между йодидните и персулфатните йони протича по уравнението:

$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ (а)

Скоростта на реакцията, може да се определи чрез титруването на получения йод с тиосулфат през определени интервали време. Кинетиката на реакцията на редукция на $S_2O_8^{2-}$ може да се проследи и като се определи скоростта на появата на свободен I_2 чрез определяне на времето, необходимо да се появи синьо оцветяване в системата, в която предварително е добавено определено количество $Na_2S_2O_3$. При предварителното добавяне на $Na_2S_2O_3$ в системата, едновременно с реакция (а) протича и реакция (б):

$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (б).

Реакция (б) протича мигновено и скоростта на сумарната реакция се определя от реакция (а). При провеждане на процеса в излишък на KI, реакция (а) е псевдомономолекулна и скоростта й е обратно пропорционална на времето за поява на синьото оцветяване.

В пет ерленмайерови колби от 150 или 200 cm^3 се приготвят смеси от разтвори, както е дадено в таблицата по-долу – колони 2-6:

№ колба	0,1 M KI, cm^3	0,001 M $Na_2S_2O_3$, cm^3	1 M KNO_3, cm^3	H_2O, cm^3	Скорбя ла, cm^3	0,01 M $Na_2S_2O_8$, cm^3	Време τ до поява на оцветяване, s^{-1}	Относителна скорост $v \approx 1/\tau$	$\sqrt{I}$
1	20	10	5	35	1	25			
2	20	10	10	30	1	25			
3	20	10	20	20	1	25			
4	20	10	25	15	1	25			
5	20	10	35	5	1	25			

$Na_2S_2O_8$ се добавя поотделно във всяка колба. Добавянето му в дадена колба бележи началото на реакцията, а появата на синьо оцветяване - края й. Времето за протичане на реакцията се засича със секундомер. Резултатите се нанасят в горната таблица. Построява се графика, изразяваща зависимостта на скоростта на реакцията от корен квадратен от йонната сила на разтвора I.

Опит 5: Влияние на катализатори

5 А. Редукцията на $KMnO_4$ с насцентен водород е бавен процес, който можа да се изрази по следния начин:

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10H \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.

Признак за протичането на реакцията е обезцветяването на разтвора. Насцентен водород може да се получи по реакцията:

$5Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow 2ZnSO_4 + 10H$

При наличие на KNO_3 в системата, реакцията протича на два етапа:

$5KNO_3 + 10H \rightarrow 5KNO_2 + 5H_2O$

$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$.

В епруветка, снабдена с тапа, се наливат 24 cm^3 30 % разтвор на H_2SO_4, прибавят се 10 капки 0,1 М разтвор на $KMnO_4$. Сместа се разбърква добре и се разделя поравно в четири епруветки. В първата епруветка се прибавят 5 капки 1 М разтвор на KNO_3, а във втората - 5 капки 0,1 М разтвор на KNO_3. В трите епруветки се поставя по една гранулка Zn (гранулките да са еднакви по големина). Четвъртата епруветка се оставя за сравнение. Следи се времето за обезцветяване на разтвора в първите три

епруветки. Да се обясни кой е катализаторът и как влияе концентрацията му върху скоростта на реакцията.

5 Б. Редукцията на калиев перманганат с оксалова киселина в кисела среда се записва с уравнението:

$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$.

Признак за протичането на реакцията е обезцветяването на разтвора. Установено е, че скоростта на реакцията е обратно пропорционална на времето за обезцветяване.

В ерленмайерова колба от 150 cm^3 се наливат 10 cm^3 5 % разтвор на $H_2C_2O_4$, 5 cm^3 0,5 % разтвор на H_2SO_4. След това от бюрета се налива 0,005 М разтвор на $KMnO_4$, на порции от по 1 cm^3, като всяка нова порция се добавя след обезцветяване на разтвора в колбата. Засича се времето за обезцветяване на всяка порция. Опитът се повтаря, като преди добавянето на $KMnO_4$ в колбата се налива 1 cm^3 3% разтвор на $MnSO_4$. Да се обяснят наблюдаваните промени в скоростта на реакцията.

Лабораторна работа № 10. Изследване кинетиката на реакцията на йодиране на ацетон

Цел на работата: Да се изследва кинетиката на автокаталитичния процес на йодиране на ацетон, като се определи скоростната константа и активиращата енергия на реакцията, записана обобщено с уравнението:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{(H^+)} CH_3COCH_2I + HI$$

Принадлежности: 2 мерителни колби от 250 cm^3; тегловно стъкло; пипета от 25 cm^3; мерителен цилиндър от 50 cm^3; бюрета; 2 ерленмайерови колби от 250 cm^3; статив с приспособления за закрепване на колбите; термостат; хронометър; термометър; аналитична везна; 0,01 М разтвор на $Na_2S_2O_3$; 1М разтвор на HCl; 0,1 М разтвор на I_2 в 0,3 М разтвор на KI; 0,1 М разтвор на $NaHCO_3$; ацетон; разтвор на скорбяла.

Начин на работа: Термостатът се установява на зададена от преподавателя температура (не по-ниска от 30 ^oC, т. като реакцията протича твърде бавно при температура <30 ^oC). В първата мерителна колба се наливат 25 cm^3 0,1 М разтвор на I_2 в 0,3 М разтвор на KI, 25 cm^3 1 М разтвор на HCl и 150-160 cm^3 дест. вода, така че нивото на течността в колбата да остане 40-50 cm^3 под белега. Във втората колба се наливат 250 cm^3 дест. вода и колбите се потапят в термостата. Докато се темперират, в тегловното стъкло, в което предварително са наляти около 10-15 cm^3 дест. вода, се претеглят 1,2-1,5 g ацетон (около 2 cm^3) – с точност до $\pm$0,0001 g. След темперирането на колбите, точно претегленото количество ацетон се налива в първата колба, без тя да се вади от термостата. Тегловното стъкло се промива неколкократно с малки порции от темперираната дест. вода от втората колба, които се наливат в първата колба докато нивото на течността в нея достигне до марката. След това тази колба се затваря добре и се разбърква, като за момент се изважда от термостата. Моментът на вливане на ацетона в първата колба е начален за експеримента и се отчита точно.

По изменението на концентрацията на йода може да се съди за тази на ацетона, т. като съгласно уравнението на реакцията, на 1 mol ацетон съответства 1 mol йод. За определяне на концентрацията на йода се взимат проби с обем 25 cm^3 веднага след разбъркването и на интервали 5 –10 min. Колкото температурата е по-висока, толкова по-кратки трябва да са интервалите на пробовземане. Веднага след отпипетирването, всяка проба се влива в колба, съдържаща 25 cm^3 0,1 М разтвор на $NaHCO_3$. Съдържанието на йода се определя чрез титруване с 0,01 М разтвор на $Na_2S_2O_3$, като за по-ясно отчитане на еквивалентния пункт, към края на титруването, когато разтворът е придобил жълт цвят се добавят няколко капки скорбяла. Титруването продължава до обезцветяване на синия разтвор. Общата продължителност на титруването от момента на вземане на пробата не трябва да надвишава 5 min.

Обработване на опитните данни:

Йодирането на ацетона е многостадиен хетерогенен процес, катализиран от присъствието на H^+. В един от междинните етапи на реакцията се получават H^+, т. е. процесът е автокаталитичен. Установено е, че скоростта на най-бавния етап (определящ скоростта на сумарната реакция) зависи от концентрацията на CH_3COCH_3 и на H^+. В случая кинетичното уравнение на реакцията (която е от втори порядък) може да се запише:

$$v = dX / d\tau = k \,.\, (C^o_{Ac} - X) \,.\, (C^o_{H^+} + X) \qquad (68),$$

където $C^o_{Ac} = 4 \,.\, G / M$, mol/dm^3 – началната концентрация на ацетона; G – претегленото количество ацетон, g; M – молекулната маса на ацетона, g/mol; $C^o_{H^+}$ - началната концентрация на H^+ в реакционната смес (намира се като се вземе пред вид количеството HCl, концентрацията й и разреждането); $(C^o_{Ac} - X)$ – концентрация на ацетона в момент τ; $(C^o_{H^+} + X)$ – концентрация на H^+ в момент τ. Концентрацията на прореагиралия ацетон X за време τ от началото на реакцията и същевременно на получените по реакцията H^+ (на 1 mol ацетон съответства 1 mol дисоциирана HI) се определя по зависимостта:

$$X = [(V_o - V_\tau) \,.\, C_{Na2S2O3}] / (2 \,.\, V) \qquad (69),$$

където V – обемът на взетата за титруване проба (25 cm^3); V_τ - обемът, в cm^3, разтвор на $Na_2S_2O_3$, изразходван при титруването на взетата в момент τ проба (τ се отчита от началото на реакцията до отпипетирването на половината от пробата в колбата с $NaHCO_3$); $C_{Na2S2O3}$ – точната концентрация на $Na_2S_2O_3$; V_o – обемът $Na_2S_2O_3$, който би се изразходвал при титруването на пробата в началния момент. Определя се с помощта на графика $V_\tau = f(\tau)$ чрез екстраполация до $\tau = 0$, като отрез от ординатната ос.

След интегриране на кинетично уравнение, написано по-горе в диференциална форма, и след известни преобразувания се получава:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{2.303}{(C^o_{A_C} + C^o_{H^+})} \cdot \lg \frac{C^o_{A_C} \cdot (C^o_{H^+} + X)}{C^o_{H^+} \cdot (C^o_{A_C} - X)} = \frac{Y}{\tau} \qquad (70),$$

където:

$$Y = \frac{2.303}{(C^o_{A_C} + C^o_{H^+})} \cdot \lg \frac{C^o_{A_C} \cdot (C^o_{H^+} + X)}{C^o_{H^+} \cdot (C^o_{A_C} - X)} \qquad (71).$$

Опитните данни и резултатите от изчисленията се подреждат в таблица от вида:

τ, min	V, cm^3	V_o-V_τ, cm^3	X, mol/dm^3	Y, dm^3/mol

Данните от колонки 1 и 5 се нанасят на графика, като по оста *x* се нанася времето τ, min, а по-оста *y* – изчислените за *Y* стойности. Скоростната константа *k* се определя от ъгловия коефициент на правата $Y = f(\tau)$.

За изчисляване на активиращата енергия се провеждат опити при различни температури. Определят се скоростните константи при съответната температура. Графично (от ъгловия коефициент на правата $\lg k = f(1/T)$ или по изчислителния метод (зависимост(59)) се определя E_a.

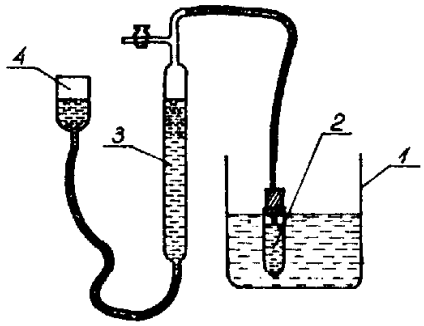
Лабораторна работа № 11. Изследване кинетиката на разлагане на водороден пероксид

Цел на работата: Да се определи скоростната константа, презполовителното време и порядъкът на реакцията на хомогенно-каталитично разлагане на водороден пероксид:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}} 2H_2O + O_2$$

Допълнително може да се определи активиращата енергия на процеса.

Принадлежности: термостатираща вана *–1*, реакционнен съд *–2*, свързан с газометрична бюрета *–3* с обем 50 cm^3 и изравнителен съд 4 (фиг. 14); пипета от 1 cm^3; бехерова чаша от 400 cm^3; 30 % разтвор на H_2O_2; 0,2 M разтвор на $FeCl_3$.



Фиг. 14. Схема на опитна установка за изследване на кинетиката на разлагане на H_2O_2

Начин на работа: Термостатът се установява на зададена от преподавателя температура. В реакционния съд се налива определеното от преподавателя количество катализатор (разтвор на $FeCl_3$). Преди започването на опита, течността в бюретата се довежда до нулево положение с помощта на изравнителната стъкленица, като кранът на газометричната бюрета е отворен. След като се термостатира катализатора (около 15-20 min), в реакционния съд се налива определено количество (зададеното от преподавателя) от разтвора на H_2O_2. Реакционният съд се затваря плътно, разклаща се енергично и се свързва с газовата бюрета. В зависимост от скоростта на протичащата реакция, обемът на отделения кислород V_τ се отчита на 2, 1 или 0,5 min, като при това постоянно се установяват еднакви нива в газовата бюрета и в изравнителния съд. Правят се 8-10 отчитания.

След видимо прекратяване на реакцията (в продължение на 4-5 min видимо не се отделя O_2), при дадената температура, реакционният съд се изважда от термостата (като се внимава да не се прекъсне връзката с газовата бюрета) и се прехвърля в бехеровата чаша, в която се нагрява вода до кипване. Реакционният съд престоява в чашата около 20-30 min за протичане на реакцията докрай – до пълно разлагане на пероксида. След това реакционният съд се връща отново в термостата (като се внимава да не се прекъсне връзката с газовата бюрета), изчаква се сместа да се темперира до работната температура и се отчита крайният обем V_∞ на отделения газ.

Опитните данни се нанасят в първите две колонки на таблица от вида:

Време от началото на реакцията, $\Delta\tau$, min	Обем на отделения O_2 в момент τ (V_τ), cm^3	$\Delta V_\tau = (V_\infty - V_\tau)$, cm^3	$\Delta V_\tau/\Delta\tau$, cm^3/ min	$\ln(\Delta V_\tau/\Delta\tau)$	$\ln(V_\infty - V_\tau)$

Обработване на опитните данни:

Тъй като не е известен порядъкът на реакцията, скоростта на процеса се описва най-общо с кинетично уравнение от вида:

$$v = -dC / d\tau = k \cdot C^{\nu} \qquad (72).$$

Скоростната константа *k* и порядъкът на реакцията ν могат да се намерят след логаритмуване на горното уравнение, представено за малък интервал време $\Delta\tau$:

$$\ln(-\Delta C / \Delta\tau) = \ln k + \nu \cdot \ln C \qquad (73).$$

Графичният израз на (73) е права с координати x = lnC и y = $\ln(-\Delta C/\Delta\tau)$. Отрезът на тази права от ординатата дава lnk, а наклонът на правата дава порядъка ν. За построяването на тази права са необходими данни за промяната на концентрацията на водородния пероксид във времето.

От стехиометричното уравнение на реакцията се вижда, че единият от продуктите е газ – O_2. Следователно за изменението на концентрацията на H_2O_2 във времето може да се съди и следи по изменението на обема на отделящият се кислород. Като се има пред вид стехиометрията на реакцията (от 1 mol H_2O_2 се получава ½ mol O_2); фактът, че 1 mol от кое да е газообразно вещество заема 22,4 dm^3 и се направят съответните преобразувания, за скоростта на реакцията, изразена чрез промяната на обема на кислорода ($\Delta V_\tau/\Delta\tau$), може да се запише:

$$\ln (\Delta V_\tau / \Delta\tau) = A + \nu \cdot \ln (V_\infty - V_\tau) \quad (74),$$

където:

$$A = \lg k - (\nu - 1) \cdot \lg(11{,}2 \cdot V_o) \quad (75),$$

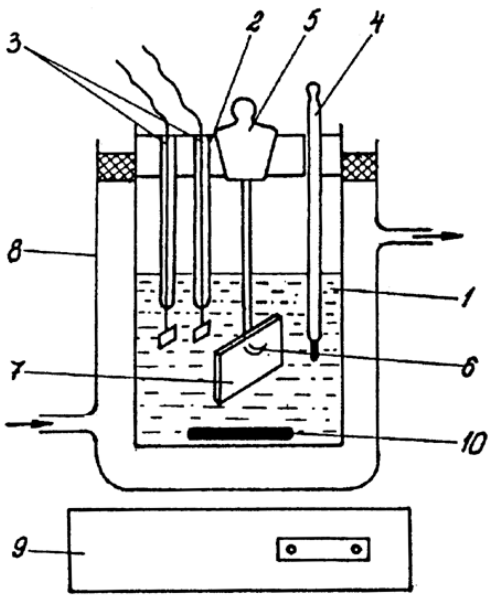
където V_o – обемът на H_2O_2, внесен в реакционния съд в началото на реакцията.

Графичното изображение на (74) е права в координатна система $x = \ln (V_\infty - V_\tau)$ и $y = \ln (\Delta V_\tau/\Delta\tau)$. От наклона на тази права се определя порядъкът на реакцията ν, а от отреза може да се изчисли скоростната константа *k*. Като се знае скоростната константа, началната концентрация на H_2O_2 и порядъкът на реакцията, по съответното кинетично уравнение може да се определи $\tau_{1/2}$. За определяне на $\Delta V_\tau/\Delta\tau$ се диференцира графично функцията $(V_\infty - V_\tau) = f(\tau)$, като времето τ се нанася по оста *x* в минути, а ΔV_τ - по оста *y* в cm^3 (виж глава 1). Като се използват данните от последните две колонки на таблицата, се построява зависимостта $\ln (\Delta V_\tau/\Delta\tau) = f [\ln (V_\infty - V_\tau)]$ и от наклона и отреза й се определят ν и *k*.

Активиращата енергия на реакцията може да се определи като гореописаният опит се проведе при друга температура и получените данни за скоростните константи при двете температури се заместят в уравнение (59).

Лабораторна работа № 12. Изследване кинетиката на разтваряне на трудноразтворими вещества

Цел на работата: Да се определи скоростната константа на процеса разтваряне на гипс във вода при две различни температури и да се изчисли активиращата енергия.



Фиг. 15. Апаратура за изследване на кинетиката на разтваряне на трудноразтворими вещества

Принадлежности: гипс (или друго трудноразтворимо във вода вещество) във вид на пластинка или пресована таблетка; кондуктометър; магнитна бъркалка; термостат; термометър; хлопиново съдче.

Начин на работа: В съдчето *1* (фиг.15), снабдено с капак *2* и отвори *3* за закрепване на електродите на кондуктометъра и термометър *4* се налива точно измерено количество дест. вода (100-120 cm^3). На капака има запушалка *5*, на която е поставена кукичка *6* за закрепване на проба *7* от трудноразтворимото вещество. Съдчето е снабдено с воден кожух *8*, през който циркулира вода от термостата. Водата в съдчето се разбърква с магнитна бъркалка *9*, посредством котвичка *10*, като се осигурява постоянна скорост на разбъркване на разтвора (постоянна честота на въртене на бъркалката). След наливането на водата в съдчето, се включват термостатът и бъркалката. След темпериране при зададена температура (5-10

min) с помощта на приспособление *6* се въвежда пробата от трудноразтворимо вещество във водата и се отчита времето на началото на процеса.

Включва се кондуктометърът и на определени интервали от време, в зависимост от интензивността на процеса (напр. на 5 min), се отчита електропроводността на разтвора (G_τ) до насищането му и запазване на постоянна стойност на електропроводността (G_{sat}). Опитът се повтаря и при друга температура по същия начин. Записват се масата на трудноразтворимото вещество, g; температурата на опита ^oC и честотата на въртене на бъркалката, min^{-1}. Опитните данни се нанасят в първите две графи на следната таблица:

Време от началото на процеса τ, min	Електропроводност G, S	$G_{sat}/(G_{sat} - G_\tau)$	$\ln [G_{sat}/(G_{sat} - G_\tau)]$	Скоростна константа k_τ в момент τ, min^{-1}	Средна стойност на k, min^{-1}

Обработване на опитните данни: Разтварянето на твърди вещества в течности може да се разгледа като типичен пример на хетерогенен процес с дифузионен контрол. В процеса на разтварянето на твърдото тяло, размерите му остават практически непроменени, поради малката му разтворимост. Големината на външната му повърхност S остава постоянна. При постоянна скорост на разбъркване (дебелината на дифузионния слой δ не се променя) и при условие, че процесът протича при постоянен обем V = const, който представлява обемът на разтворителя, за скоростта на разтваряне може да се приложи уравнение (63) във вида:

$$dC / d\tau = k_D . (C_{Sat} - C) \qquad (76),$$

където C – концентрацията на трудноразтворимото вещество в обема на течната фаза, C_{Sat} – концентрацията на наситения разтвор на трудноразтворимото вещество непосредствено на повърхността на твърдата фаза. C_{Sat} е постоянна за дадена температура величина и $C_{Sat} > C$.

След интегриране на уравнение (76) в границите от $\tau = 0$, при което C = 0, до момента τ, когато концентрацията на разтвора е C , се получава:

$$\ln [C_{Sat} / (C_{Sat} - C)] = k . \tau \qquad (77).$$

Въз основа на уравнение (77) може да се определи скоростната константа *k*, ако се познава изменението на концентрацията на разтвора с течение на времето до достигане на условията на насищане. В случая скоростната константа е пропорционална на дифузионния коефициент.

За силно разредени разтвори, какъвто е разтворът на трудноразтворимо вещество, специфичната електропроводност χ, при постоянна температура, е пропорционална на концентрацията на разтвора. Следователно, скоростната константа на разтваряне може да бъде представена с израз, в който фигурира χ:

$$k = (1 / \tau) . \ln [\chi_{sat} / (\chi_{sat} - \chi_\tau)] \qquad (78),$$

където χ_τ и χ_{sat} - съответно специфичната електропроводност на разтвора при време τ от началото на процеса и на наситения разтвор. При използване на кондуктометър вместо със специфичната електропроводност χ може да се работи с електропроводността G, тъй като константата на кондуктометъра е постоянна. (За уточняване на понятията електропроводност, специфична електропроводност, измерване на електропроводност – виж глава 6.) Тогава, след преобразуване, за скоростната константа на разтварянето може да се запише:

$$k = (1 / \tau) . \ln [G_{sat} / (G_{sat} - G_\tau)] \qquad (79).$$

Скоростната константа във всеки момент се изчислява съгласно уравнение (79) и се определя средната й стойност. Скоростната константа може да се определи и графично от наклона на правата, изразяваща зависимостта $\ln [G_{sat} / (G_{sat} - G_\tau)] = f(\tau)$. Същият начин на работа и обработване на

експерименталните данни се прилагат при втори опит, проведен със същото количество малкоразтворимо вещество, но при друга температура. Въз основа на двете стойности, получени за скоростната константа при двете различни температури, по зависимост (59) се изчислява активиращата енергия на процеса. (При повишаване на температурата χ нараства, но това не се отразява на скоростната константа, т. като температурният коефициент на χ зависи само от природата на електролита.)

Лабораторна работа № 13. Изследване влиянието на площта на междуфазовата граница върху скоростта на реакциите в хетерогенни системи

Цел на работата: Да се изследва влиянието на площта на междуфазовата граница върху скоростта на реакциите в хетерогенни системи.

Принадлежности: епруветки; 4 бехерови чаши от 100 cm^3; мерителен цилиндър от 10 cm^3; порцеланово хаванче и пестик; микрошпатулка; $Pb(NO)_3$, KI и PbO_2 на кристали; 30 % разтвор на H_2O_2; тебешир; конц. HCl; везна.

Начин на работа:

Опит 1: Вземат се две приблизително еднакви парчета тебешир (с маса приблизително 0,2 g). Едното се стрива в хаванчето. Полученият прах се сипва в едната чашка, а в другата чашка се поставя парчето тебешир. Добавят се 2 cm^3 конц. HCl. Да се обяснят наблюдаваните явления и запише с химично уравнение протичащата реакция.

Опит 2: В чаша от 100 cm^3 се смесват по 0,1 g $Pb(NO_3)_2$ и KI на кристали. В друга чаша от 100 cm^3 се смесват по 0,1 g $Pb(NO_3)_2$ и KI, предварително стрити на фин прах. В двете чаши се добавят по няколки капки вода. Да се обяснят наблюдаваните явления и запише с химично уравнение протичащата реакция.

Опит 3: В три епруветки се наливат по 2 cm^3 30 % разтвор на H_2O_2. В първата епруветка се добавя една микрошпатулка PbO_2 на кристали, във втората - една микрошпатулка фино стрит PbO_2, а третата е за сравнение. Да се обяснят наблюдаваните явления и запише реакцията на разлагане на H_2O_2. Каква е ролята на PbO_2?

6. РАЗТВОРИ

6. 1. Разтвори на неелектролити

6. 1. 1. Теоретични основи

Разтворът е хомогенна система от две или повече вещества, чийто състав може да се изменя непрекъснато в широки граници. Преобладаващият в разтвора компонент се нарича разтворител. Разтвори, при които взаимодействията между разноименните и едноименните молекули е еднакво, се наричат идеални разтвори. Обикновено, те са образувани от близки по физични и химични свойства вещества. На практика силно разредените разтвори на неелектролити, при които масата на разтвореното вещество е много по-малка от масата на разтворителя, се доближават по свойства до идеалните разтвори. За идеални разтвори е в сила първият закон на Раул: "Парциалното налягане на наситените пари на разтворения компонент p_i е пропорционално на моларната му част в разтвора x_i, като коефициентът на пропорционалност p_i^o е парното налягане на чистия компонент (при $x_i = 1$):"

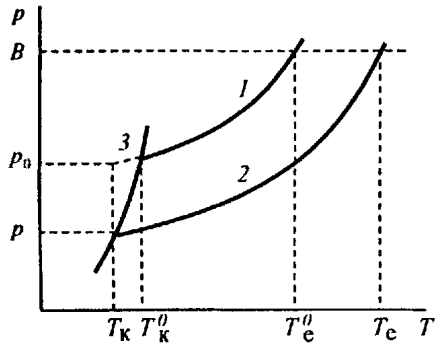
$$p_i = p_i^o \cdot x_i \qquad (80).$$

За силно разреден разтвор, съставен от летлив разтворител и нелетливо разтворено вещество, законът на Раул може да бъде приложен само към разтворителя:

$$(p_i^o - p_i) / p_i^o = x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (81),$$

където p_i^o – налягането на парите на чистия разтворител; p_i – налягането на същите пари над разтвора; x_2 – молна част на разтвореното вещество; n_2, n_1 – брой молове на разтвореното вещество и на разтворителя. От зависимост (81) се вижда, че относителното понижение на парното налягане на разтворителя над разтвора (по отношение на чистия разтворител) е пропорционално на молната част на разтвореното вещество.

Зависимостта на парното налягане на чистия разтворител (крива *1*) и на разтвора (крива *2*) от температурата, т. нар. изпарителна крива, е представена на фиг. 16. Пресечните точки на тези криви с крива *3*, т. нар. сублимационна крива, дава температурата на кристализация на разтворителя ($T_к^o$) и на разтвора ($T_к$). (Зависимостта е в сила само когато не се образуват смесени кристали на разтворителя и разтвореното вещество.)



Фиг. 16. Зависимост на парното налягане на чист разтворител и на разтвор от температурата

Както се вижда от фигурата, понижението на температурата на кристализация на разтвора $\Delta T_к = T_к^o - T_к$ е толкова по-силно, колкото по-силно е понижено парното му налягане (по-отместена надолу е крива *2*), т. е. колкото по-голямо е количеството на разтвореното вещество в него. Следователно:

$$\Delta T_к = E_к . m = E_к . x / M \quad (82),$$

където $m = x / M$ е молалната концентрация на разтвора; x - масата на разтвореното вещество в грамове за 1000 g разтворител; M – моларната маса на разтвореното вещество. $E_к$ се нарича криоскопска константа и представлява понижението на температурата на кристализация на разтворителя в разтвор, съдържащ един мол разтворено вещество в 1000 g разтворител. Криоскопската константа не зависи от вида на разтвореното вещество. Тя е величина, характерна за разтворителя. За вода стойността ѝ е 1,86 K.kg/mol. Ако експериментално се определи $\Delta T_к$, при дадено *x* и известно $E_к$, по израза (82) може да се определи *M*. Освен моларната маса, с помощта на криоскопския метод може да бъде определена и активността *a* и коефициентът на активност на разтворителя или на разтвореното вещество, при температурата на кристализация на изследвания разтвор. Относителното понижение на температурата на замръзване на реален разтвор, в сравнение с тази на идеален разтвор, се представя със зависимостта:

$$j = (\Delta T_к' - \Delta T_к) / \Delta T_к' = 1 - \Delta T_к / (m_2 . E_к) \quad (83),$$

където $\Delta T_к'$ – понижението на температурата на кристализация, което би се наблюдавало при разтвор със същата концентрация, ако наистина притежаваше свойствата на силно разреден разтвор, т. е. ако се подчиняваше строго на закона на Раул; m_2 – концентрацията на разтвореното вещество. Коефициентът на активност f_2 на разтвореното вещество може да се определи с помощта на израза:

$$-\ln f_2 = \int_0^{m_2} (j / m_2)\, dm_2 + j \quad (84).$$

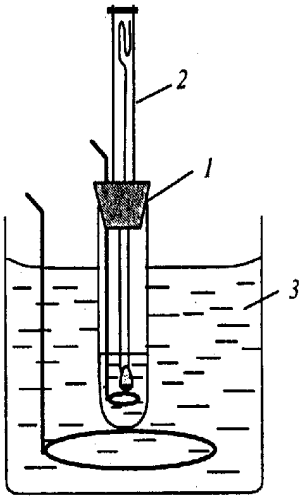
Зависимост (84) е в сила, когато топлината на топене на разтворителя, (съответно и $E_к$) не зависи от температурата. Това определя границите на практическото използване на израза. Във водни разтвори на неелектролит коефициентът на активност може да бъде определен достатъчно точно по криоскопския метод, ако концентрацията на разтвореното вещество е < 3 mol/dm^3.

6. 1. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 14. Определяне на моларната маса и коефициентите на активност на водни разтвори на нелетлив компонент по криоскопския метод

Цел на работата: Да се определят моларната маса и коефициентите на активност на воден разтвор на нелетлив компонент чрез измерване на понижението на температурата на кристализация.

Принадлежности: везна; глюкоза или карбамид на кристали; апаратурата, показана на фиг. 17 и състояща се от стъклена епруветка *1*, снабдена с малка телена бъркалка, закрепена на статив, Бекманов термометър *2*, широка чаша *3*, снабдена с бъркалка.



Фиг. 17. Схема на апаратура за определяне на моларната маса и коефициентите на активност на воден разтвор на нелетлив компонент чрез измерване на понижението на температурата на кристализация

Начин на работа: Широкият съд *3* се напълва с охладителна смес, чиято температура се поддържа с 3-4 °C по-ниска от температурата на кристализация на чистия разтворител – вода (може да се използва смес от 3 ч. лед и 1 ч. сол). Предварително измитата и изсушена епруветка *1* се претегля с точност 0,01 g. В нея се поставят 20 cm^3 охладена дест. вода и епруветката се претегля отново. По разликата в масите се изчислява масата на разтворителя, *m* в g.

Бекмановият термометър се използва за отчитане на малки температурни разлики с голяма точност. Той има доста разтеглена скала, обхващаща 5-6 градуса. Всеки градус е разделен на 100 части, така че с помощта на лупа може да се отчете 0,001 от градуса. Бекмановият термометър има допълнителен резервоар – разширение на горния край на термометъра. Той дава възможност част от живака от долния основен резервоар да се прехвърли в горния, когато се работи при високи температури и обратно - когато се работи при ниски температури. Бекмановият термометър се приготвя за работа в температурната област, в която попада температурата на кристализация на водата, по следния начин: Той се обръща така, че допълнителният резервоар да остане отдолу; живакът се стръсква в началото на разширението на този резервоар; след това термометърът се сгрява с ръка, докато живакът от основния резервоар се съедини с живака от допълнителния. Приготвя се баня с температура 2-3 °C по-висока от температурата на кристализация на разтворителя. Термометърът се потапя в тази баня за 2-3 min, след това се изважда бързо и с рязко стръскване се предизвиква откъсване на живачната нишка от живака в допълнителния резервоар.

Първо се определя температурата на замръзване на чистия разтворител – вода. Малката бъркалка и термометърът се поставят в епруветка *1* и заедно с нея в охладителната смес. Двете бъркалки се движат непрекъснато. Поради преохлаждане температурата на водата в епруветката пада под температурата на кристализацията й. Трябва да се избегне силното преохлаждане, което ще доведе до неточност в измерването. Затова при понижаване на температурата с повече от 1-1,5 °C от температурата на кристализация на разтворителя, в разтвора се внася малко кристалче от чистия разтворител. След като се отделят първите кристали, температурата се повишава, поради освобождаването на скритата топлина на топене, задържа се постоянна, докато изкристализира всичкият разтворител и после пак започва да спада. Точката на замръзване на чистия разтворител се определя от най-високото показание на термометъра, отчетено след преохлаждането на течността. Опитът се повтаря още 2 пъти, като предварително епруветката с чистия разтворител се изважда от охлаждащата баня за разтопяване на кристалите.

Претеглят се точно 5-6 проби от нелетливото вещество (предоставено от преподавателя). Всяка пробичка се претегля в суха епруветка. След изсипването на пробите в епруветка *1*, епруветките, в

които са били пробите се претеглят отново и по разликата се намира точно масата на съответната проба. Пробите се разтварят последователно в разтворителя! След разтварянето на всяка проба се извършва трикратно измерване на температурата на кристализация на съответния разтвор.

Обработване на опитните данни:

От получените данни се определя $\Delta T_к = T_о - T_к$ за всяка концентрация m_2 на разтвореното вещество, като $T_о$ – температура на кристализация на чистия разтворител (осреднена стойност от трите опита), $T_к$ – температура на кристализация на разтвора, съответно с концентрация на разтвореното вещество

$$m_2 = (1000 . x) / (m . M_2) , mol/kg \quad (85).$$

Моларната маса на разтвореното вещество се изчислява по израза:

$$M_2 = (1000 . E_к . x) / (m . \Delta T_к) \quad (86),$$

където x е масата на разтвореното вещество в g, m – масата на разтворителя в g.

Тъй като на закона на Раул се подчиняват само силно разредените разтвори, в изследваните разтвори, които са с крайна концентрация, се наблюдават отклонения от този закон. За да се определи точно истинската моларна маса на изследваното вещество, се построява графичната зависимост $M_2 = f(m_2)$. Истинската моларна маса е стойността, отчетена по ординатата след екстраполация до концентрация = 0.

Всички опитни данни се нанасят в таблица от вида:

x, g	m, g	m_2^i, mol/kg	$T_к^n$, K	$T_{к,ср.} = (\Sigma_n T_к^n) / n$, K	$\Delta T_к = T_о - T_{к,ср}$	M_2	j	j / m_2	f_2	a_2

където: m_2^i – концентрация на разтвореното вещество; $T_к^n$ – температура на замръзване при съответен номер на опит за дадена концентрация; $T_{к,ср}$ – осреднена температура на замръзване за съответната концентрация; n – брой опити при съответната концентрация на разтвореното вещество; j – спомагателна величина (виж зависимост (84)),f_2 – коефициент на активност, a_2 – активност на нелетливото вещество.

За определяне на коефициента на активност f_2 се изчислява спомагателната величина j (по уравнение (83)) с помощта на данните за $\Delta T_к$. Изчислява се j/m_2. По уравнение (84) се изчислява $-\ln f_2$, откъдето се намира f_2. Интегралът

$$\int_0^{m_2} (j / m_2)\, dm_2$$

се решава графично. За тази цел по оста *x* се нанасят стойностите j / m_2, а по *y* – стойностите на m_2. Големината на площта се определя чрез преброяване на клетките на милиметровата хартия (виж глава 1). По данните за f_2 и m_2 се изчислява a_2.

6. 2. Разтвори на електролити

6. 2 . 1. Теоретични основи

Електролитите са вещества, чиито водни разтвори и стопилки провеждат електричен ток. Електропроводността им се обуславя от движението на положителни и отрицателни йони, получени при самоволното разпадане на молекулите на електролитите на йони (т. е. при дисоциацията им). Насоченото движение на йоните се предизвиква от приложено външно напрежение. Количествена оценка за склонността на електролитите да се дисоциират е степента на електролитна дисоциация α, която се представя с отношението:

α = брой дисоциирани молекули / общ брой молекули (87).

α е безразмерна величина и $0 < \alpha < 1$. В зависимост от големината на α електролитите се делят на силни ($\alpha \rightarrow 1$) и слаби ($\alpha \rightarrow 0$).

Дисоциацията на слабите електролити е равновесен процес и се характеризира с равновесна константа, наречена дисоциационна константа. За електролит от вида КА, чиято дисоциация може да се представи $КА \Leftrightarrow К^+ + А^-$, дисоциационната константа се дава с израза:

$$К_Д = ([K+] . [A-]) / [KA] \quad (88),$$

където със средни скоби е отбелязана активността (концентрацията, при разредени разтвори).

За разреден разтвор на слаб бинерен електролит, връзката между $К_Д$ и α се представя чрез закона на Оствалд:

$$К_Д = \alpha^2 . C / (1 - \alpha) \quad (89),$$

където С е концентрацията на разтвора.

От опитно определената стойност на $К_Д$, могат да се изчислят основни термодинамични функции, характеризиращи електролитната дисоциация:

$$\Delta G^o_Д = -2{,}303 . R . T . lgK_Д \quad (90)$$

$$\Delta H^o_Д = 2{,}303 . R . T_1 . T_2 . lg(K_{Д,T2} / K_{Д,T1}) / (T_2 - T_1) \quad (91)$$

$$\Delta S^o_Д = (\Delta H^o_Д - \Delta G^o_Д) / T \quad (92),$$

където: $\Delta G^o_Д$ – стандартна свободна енергия; $\Delta H^o_Д$ – стандартна енталпия; $\Delta S^o_Д$ – стандартна ентропия; R – универсална газова константа; $K_{Д,T2}$ и $K_{Д,T1}$ – дисоциационни константи, определени при температури T_2 и T_1.

Подобно на проводниците от първи род, проводниците от втори род (с типичен представител електролитите) се подчиняват на законите на Ом:

$$I = U / R ; \; R = (\rho . L) / S \quad (93),$$

където I – тока, A; U – напрежението на електричното поле, V; R – съпротивлението на проводника, Ω ; ρ - специфичното съпротивление, Ω.m; L – дължината, m; S – сечението на проводника, m^2.

Специфичната електропроводност χ се дефинира като величина реципрочна на специфичното съпротивление ($\chi = 1 / \rho$). Измерението й е S/m. χ е електропроводността на куб от разтвора с ръб 1 m, когато между двете му страни е приложено напрежение 1 V. χ зависи от природата на електролита и разтворителя, концентрацията на разтвора и температурата (нараства с повишаване на температурата).

Поради силната зависимост на χ от концентрацията и за да е възможно съпоставянето на електропроводността на различни електролити е въведена величината

$$\lambda = \chi / C \quad (94),$$

наречена моларна или еквивалентна електропроводност, в зависимост от това дали концентрацията С е изразена в брой молове или брой еквиваленти в единица обем. Физическият смисъл на λ е електропроводността на кубичен обем от разтвора, съдържащ един мол или един еквивалент от електролита, с дължина на ръба на куба равна на 1 m, когато между двете му страни е приложено напрежение 1 V. Измерението на λ е Sm^2/mol или Sm^2/eq. Ако С е нормална или моларна концентрация, за λ се използва зависимостта:

$$\lambda = \chi / (C . 1000) \quad (95),$$

където C.1000 е концентрацията на разтвора в eq/m^3 или mol/m^3.

λ зависи от природата на електролита и разтворителя, концентрацията на разтвора и температурата (нараства с повишаване на температурата).

С понижение на концентрацията на разтвора еквивалентната електропроводност се увеличава до достигане на гранична стойност, характерна за всеки електролит и наречена еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане λ_∞.

Тъй като χ и λ зависят от концентрацията на електролита, характерна константа за съпоставяне на електропроводността на различни разтвори е само λ_∞.

Влиянието на природата на разтворителя се проявява чрез вискозитета и диелектричната му константа. В сила е зависимостта на Валден-Пирсажевски:

$$\lambda_\infty . \eta_0 = \text{const} \qquad (96),$$

където η_0 е вискозитетът на разтворителя.

За еквивалентната електропроводност е в сила зависимостта

$$\lambda = \alpha \, . \, F \, . \, (u^+ + u^-) = \alpha \, . \, (U^+ + U^-) \qquad (97),$$

където F – константа на Фарадей (96485 C/mol); u^+ и u^- - абсолютни подвижности, т. е. абсолютни скорости на движение на катионите и анионите съответно (скоростта на движение на йона при градиент на приложеното поле 1 V/m); $U^+ = F \, . \, u^+$ и $U^- = F \, . \, u^-$ - подвижности съответно на катиона и аниона. (За много разредени разтвори на бинерни електролити, йонните подвижности съвпадат с моларните или еквивалентните електропроводности λ_∞ при безкрайно разреждане на съответния йон.) При безкрайно разреден разтвор на бинерен електролит $\lambda = \lambda_\infty$ и α=1. Ако подвижностите при безкрайно разреждане означим с U^+_∞ и U^-_∞, то

$$\lambda_\infty = U^+_\infty + U^-_\infty \qquad (98),$$

съответно:

$$\lambda_\infty = \lambda^+_\infty + \lambda^-_\infty \qquad (99).$$

Зависимост (99) е известна като <u>закон за независимото движение на йоните</u>.

При разредени разтвори на слаби електролити $U^+_\infty = U^+$ и $U^-_\infty = U^-$; следователно

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty \qquad (100).$$

За разредени разтвори на силни електролити $U^+_\infty \neq U^+$ и $U^-_\infty \neq U^-$ и α = 1. При разтворите на силни електролити съотношението λ / λ_∞ се нарича <u>коефициент на електропроводност f_λ</u>.

$$f_\lambda = (U^+ + U^-) / (U^+_\infty + U^-_\infty) \qquad (101).$$

f_λ <1 не поради непълна дисоциация на електролита, а поради влияние на силите на междуйонно взаимодействие.

За много разредени разтвори на силни електролити зависимостта между λ и концентрацията на електролита се представя с израза:

$$\lambda_C = \lambda_\infty - A \cdot \sqrt{C} \qquad (102),$$

където λ_c е електропроводността при концентрация C, A – константа, зависеща от температурата и природата на разтворителя.

За разредени разтвори на слаби електролити зависимостта между λ и концентрацията на електролита се представя с израза:

$$\ln\lambda_c = \ln\lambda_\infty + ½ \ln K_Д – ½ \ln C \qquad (103).$$

При движението си под действие на външно електрично поле, йоните пренасят електричество. Понеже всеки вид йон се движи с характерна за него скорост, то различните видове йони пренасят

различно количество електричество. Количеството електричество Q_i, пренесено от i-тия йон се представя с израза:

$$Q_i = k \,.\, C_i \,.\, z_i .\, u_i \qquad (104),$$

където C_i – концентрацията; z_i – валентността; u_i – абсолютната скорост на i-тия йон; k – коефициент на пропорционалност, съдържащ в себе си фактора време.

Общото количество електричество Q, протекло през разтвора на един електролит, е сума от количествата електричество, пренесени от всички видове йони:

$$Q = k \,.\, \sum_i C_i \,.\, z_i \,.\, u_i \qquad (105).$$

Отношението на количеството електричество, пренесено от даден йон, към общото количество електричество, преминало през разтвора на електролита, се нарича преносно число на този йон:

$$t_i = Q_i / Q = (C_i \,.\, z_i \,.\, u_i) / \sum_i C_i \,.\, z_i \,.\, u_i \qquad (106).$$

За бинерен електролит:

$$t^+ = (z^+ \,.\, C^+ \,.\, u^+) / (z^+ \,.\, C^+ \,.\, u^+ + z^- \,.\, C^- \,.\, u^-)$$

$$t^- = (z^- \,.\, C^- \,.\, u^-) / (z^+ \,.\, C^+ \,.\, u^+ + z^- \,.\, C^- \,.\, u^-) \qquad (107),$$

където знаците "+" и "–" се отнасят съответно за катиона и аниона. Съгласно закона за електронеутралност, стойностите на $z^+.C^+$ и $z^-.C^-$ са еднакви и следователно:

$$t^+ = u^+ / (u^+ + u^-) \quad \text{и} \quad t^- = u^- / (u^+ + u^-) \qquad (108).$$

Като се има предвид връзката между абсолютните скорости на движение и подвижностите на йоните, за преносните числа може да се запише:

$$t^+ = U^+ / (U^+ + U^-) \quad \text{и} \quad t^- = U^- / (U^+ + U^-) \qquad (109).$$

6. 2. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 15. Изследване влиянието на различни фактори върху електропроводността на електролити

Цел на работата: Да се изследва влиянието на концентрацията, температурата, вида на разтвореното вещество и на разтворителя върху електропроводността.

Принадлежности: кондуктометър; термостат или водна баня; 7 мерителни колби от 100 cm^3; пипети от 10 и 2 cm^3; чаша от 150 cm^3; 3 M разтвор на $MgSO_4$; 0,01 M разтвори на CH_3COOH, HCl, KOH, KCl; 0,1 M разтвори на NH_4NO_3 във вода, ацетон, метилов алкохол, етилов алкохол; 0,1 M разтвор на KCl.

Начин на работа: Първо се определя константата на кондуктометъра: Измерителната клетка (електродът) на кондуктометъра се изплаква няколкократно с дест. вода, следвано от няколкократно изплакване с разтвор на KCl с точно определена концентрация. Измерва се електропроводността G на разтвора на KCl при съответната температура. (Правят се поне 3 успоредни опита и резултатът се осреднява.) Костантата на съдчето се определя по зависимостта:

$$к = \chi / G \qquad (110),$$

където χ - специфична електропроводност на разтвора на KCl с точно определена концентрация при съответната температура (взема се от таблица 3). По измерената с кондуктометъра електропроводност G (осреднена от 3 успоредни измервания) на изследвания разтвор се изчислява специфичната му електропроводност χ по зависимостта:

$$\chi = к \cdot f \cdot G \qquad (111),$$

където f е корекционен фактор за преизчисляване на измерената χ при температура, различна от 20 °C. Стойността на f се намира по таблица 4.

Таблица 3. Специфична електропроводност χ (mS/cm) на разтвори на KCl в зависимост от температурата

Температура, °C; Концентрация	0,01 M	0,1 M	1,0 M
18	1,225	11,19	98,24
19	1,251	11,43	100,16
20	1,278	11,67	102,09
21	1,305	11,91	104,02
22	1,332	12,15	105,94
23	1,359	12,39	107,89
24	1,386	12,64	109,84
25	1,413	12,88	111,80

Таблица 4 Температурни фактори за коригиране на измерената специфична електропроводност

t°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,784	1,778	1,772	1,765	1,758	1,751	1,744	1,737	1,731	1,724
1	1,717	1,711	1,705	1,699	1,692	1,686	1,680	1,673	1,667	1,661
2	1,665	1,649	1,642	1,637	1,631	1,626	1,619	1,614	1,609	1,603
3	1,597	1,591	1,586	1,580	1,574	1,569	1,564	1,558	1,553	1,548
4	1,543	1,537	1,532	1,527	1,522	1,517	1,512	1,507	1,502	1,497
5	1,492	1,487	1,482	1,478	1,473	1,468	1,463	1,459	1,454	1,449
6	1,444	1,440	1,435	1,431	1,427	1,422	1,417	1,413	1,409	1,405
7	1,400	1,396	1,391	1,387	1,382	1,378	1,374	1,370	1,366	1,363
8	1,359	1,355	1,351	1,347	1,343	1,339	1,335	1,331	1,327	1,323
9	1,319	1,315	1,311	1,307	1,303	1,300	1,297	1,293	1,289	1,286
10	1,282	1,278	1,275	1,272	1,268	1,264	1,260	1,257	1,254	1,250
11	1,247	1,244	1,240	1,237	1,233	1,230	1,226	1,223	1,219	1,216
12	1,213	1,210	1,207	1,204	1,201	1,198	1,194	1,191	1,188	1,185
13	1,182	1,179	1,176	1,173	1,169	1,166	1,163	1,160	1,157	1,154
14	1,151	1,148	1,145	1,143	1,140	1,138	1,135	1,132	1,129	1,126
15	1,123	1,120	1,117	1,115	1,112	1,110	1,107	1,104	1,101	1,098
16	1,095	1,093	1,090	1,088	1,086	1,084	1,081	1,078	1,075	1,073
17	1,071	1,068	1,066	1,063	1,060	1,057	1,055	1,052	1,050	1,048
18	1,046	1,044	1,042	1,039	1,037	1,034	1,032	1,030	1,027	1,025
19	1,023	1,021	1,019	1,016	1,013	1,011	1,009	1,006	1,004	1,002
20	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
21	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960
22	0,958	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,945	0,943	0,941	0,939
23	0,937	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923	0,921
24	0,919	0,918	0,916	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,903
25	0,901	0,900	0,898	0,896	0,894	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885

Влиянието на концентрацията на електролита се определя чрез измерване на електропроводността G на поредица от разтвори на $MgSO_4$. Излиза се от 3 M разтвор и чрез разреждане се получават 0,05; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 и 2,5 M разтвори.

Влиянието на природата на електролита се изследва чрез измерване на електропроводността G на 0,01 M разтвори на CH_3COOH, HCl, KOH и KCl.

Влиянието на природата на разтворителя се изследва чрез измерване при 20 и 30 ^oC на електропроводността на 0,1 M разтвори на NH_4NO_3 във вода, ацетон, метилов алкохол и етилов алкохол.

Влянието на температурата върху електропроводността се изследва чрез измерване на G на 0,01 M разтвори на KOH при температури 20, 30, 40, 50, 60 и 70 ^oC.

Обработване на опитните данни:

По измерената електропроводност G на изследваните разтвори, за всеки случай се изчисляват χ и λ за съответната концентрация (по зависимости (111) и (95)). При изследване влиянието на концентрацията се строят зависимосттите $\chi(C)$ и $\lambda(C)$ и се прави съответният извод. При изследване на влиянието на природата на електролита се прави извод за влиянието на природата на разтвореното вещество. Като се имат предвид данните за вискозитета η и диелектричната константа ε на разтворителите (таблица 5), се проверява зависимостта на Валден-Писаржевски и се прави извод за влиянието на ε на разтворителя върху електропроводността на разтвора. При изследване влиянието на температурата се строят зависимосттите $\chi(^ot)$ и $\lambda(^ot)$. От получените криви графично се определят (виж глава 1) условните температурни коефициенти на χ и λ, т.е. $\Delta\chi/\Delta t$ и $\Delta\lambda/\Delta t$ за различните температурни интервали (20-30; 30-40; 40-50; 50-60 и 60-70 ^oC). Построява се температурната зависимост на условните температурни коефициенти.

Таблица 5. Специфична електропроводност λ_∞, вискозитет η и диелектрична проницаемост ε на различни разтворители

Разтворител	λ_∞ (25 ^oC), $S.cm^2/eq$	η (20 ^oC), Pa.s	η (30 ^oC), Pa.s	ε (25 ^oC), отн.
H_2O	61,7	$1{,}002.10^{-3}$	$0{,}797.10^{-3}$	80,0
CH_3COCH_3	177,5	$1{,}210.10^{-3}$	$1{,}040.10^{-3}$	21,0
CH_3OH	102,9	$0{,}597.10^{-3}$	$0{,}510.10^{-3}$	32,6
C_2H_5OH	51,5	$1{,}200.10^{-3}$	$1{,}003.10^{-3}$	25,0

Лабораторна работа № 16. Определяне на подвижност на йони

Цел на работата: Да се определи подвижността на MnO_4^-.

Принадлежности: стъклена U-видна тръбичка, чиито краища са запушени с тапи, през които са прекарани метални електроди; проводници; източник на прав ток; стъклена фунийка; милиметрова скала; 1 M разтвори на $KMnO_4$ и KNO_3.

Начин на работа: Двата разтвора с общ йон се наслояват внимателно един върху друг, като отдолу е оцветеният разтвор на $KMnO_4$. Между двата електрода, потопени в горния неоцветен разтвор, се прилага електрично напрежение. Под действието на електричното поле отрицателните йони се насочват към анода, а положителните – към катода. Границата между различно оцветените разтвори в едното коляно на тръбичката се придвижва нагоре, а в другото – надолу. През определени интервали от време се отчита пътят h, изминат от границата. Интервалът време τ се избира така, че да се направят поне три отчитания на пътя. С помощта на еластична тел се определя точно разстоянието между електродите.

Обработване на опитните данни:

Скоростта на движение на цветните йони се определя по зависимостта:

$v = h / \tau$, $cm.s^{-1}$ (112).

Като се знае разтоянието между електродите L и напрежението на електричното поле E, се изчислява абсолютната скорост на движение на йона u:

$u = v / (E / L) = (h . L) / (\tau . E)$, $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$ (113)

и подвижността му U:

$U = u . F$, $S.cm^2.mol^{-1}$ (114).

Лабораторна работа № 17. Определяне на термодинамични параметри на процеса на електролитна дисоциация на слаб електролит

Цел на работата: Да се определи дисоциационната константа на слаб електролит при две различни температури и да се изчислят $\Delta G^o_Д$, $\Delta H^o_Д$ и $\Delta S^o_Д$ на процеса.

Принадлежности: кондуктометър; термостат или водна баня; 5 мерителни колби от 100 cm^3; пипети от 10 и 2 cm^3; чаша от 150 cm^3; 0,5 M разтвори на CH_3COOH и NH_4OH; 0,01 M разтвор на KCl.

Начин на работа: От изходния 0,1 M разтвор чрез разреждане се приготвят поредица от разтвори с концентрация: 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 и 0,001 mol/dm^3. Измерва се тяхната специфична електропроводност χ при две различни температури по начина, описан в лабораторна работа № 15. Получените данни се нанасят в таблица от вида:

C, mol/dm^3	G, mS	χ, S/m	λ, Sm^2/mol	λ_∞, Sm^2/mol	α	$K_Д$	$\Delta G^o_Д$, J/mol	$\Delta H^o_Д$, J/mol	$\Delta S^o_Д$, J/(mol.K)

Обработване на опитните данни:

Като се използват зависимости (111), (95), (99), (100) и (89) се изчисляват λ_C, λ_∞, α и $K_Д$ при двете температури. Вземат се предвид данните от таблица 6.

По зависимости (90) – (92) се изчисляват термодинамичните параметри на дисоциацията. Получените резултати се нанасят в горната таблица.

Таблица 6. Подвижност на йони при безкрайно разреждане $\lambda_\infty . 10^4$ $S.m^2/mol$

Йон	λ_∞	
	18 °C	25 °C
H^+	315,0	349,8
NH_4^+	64,0	73,6
OH^-	174,0	198,3
$CH3COO^-$	34,0	40,9

7. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ

7.1. Теоретични основи - Електрохимични системи, електродни реакции, електроден потенциал

Процесите, които протичат с преход на електрони, се наричат *окислително-редукционни*. Веществото, което отдава електрони се нарича *редуктор*. Веществото, което приема електрони се нарича *окислител*. Процесът на отдаване на електрони се нарича *окисление***.** При това редукторът се окислява и неговата степен на окисление нараства. Процесът на приемане на електрони се нарича *редукция*. В хода на процеса окислителят се редуцира и степента му на окисление намалява. Може да

се твърди, че едно вещество участва в окислително-редукционен процес, ако степента му на окисление се променя в хода на процеса. Процес на приемане на електрони може да съществува само, ако има процес на отдаване на електрони и обратно, т.е. окислително-редукционната реакция е сума от две неразривно свързани полуреакции в единен процес. Броят на електроните, приемани в редукционната реакция е равен на броя на електроните, загубени в окислителната реакция. Всяка окислително-редукционна реакция може да протече по два различни механизма - химичен и електрохимичен. При протичане на окислително-редукционната реакция по химичен механизъм, обменът на електрони /e^- / се проявява при непосредствен контакт на реагиращите частици, извършва се хаотично в двете посоки и като следствие промяната на енергията на системата се проявява под формата на топлина. По електрохимичен механизъм окислително-редукционните процеси протичат в т. нар. електрохимични системи. Едновременно протичащите окисление и редукция са пространствено разделени и свързани с външен метален проводник, осигуряващ прехода на електрони между тях. В този случай движението на e^- е насочено (протича ток), т.е. промяната на енергията на системата е под формата на електрична енергия. Появата на електричен ток може да се обясни само с извършването на *парциална електродна реакция* (полуреакция) на всеки от електродите.

Система, изградена от проводници от първи и втори род, намиращи се в електрохимически контакт помежду си, се нарича електрохимична система. Електрохимична система, изградена от единствен метален проводник, намиращ се в последователен контакт с една или повече неметални проводящи фази, крайната, от които е проводник от втори род се нарича електрод или полуелемент. В него на фазовата граница между проводниците от първи и втори род се извършват реакции с пренос на заряд, т. е. електрохимични реакции. Два или повече електрода (полуелемента), поставени в контакт помежду си посредством проводяща среда, наречена електролит, образуват галванична (електрохимична) верига. Галванична верига, в която за сметка на електрическа енергия от външен източник на междуфазовите граници електрод/електролит се извършват химични реакции се нарича галванична вана (електролизна клетка, електролизьор). Галванична верига, която произвежда електрическа енергия за сметка на извършващи се в нея (на междуфазовите граници електрод/електролит) химични реакции се нарича галваничен елемент (ГЕ). *Електродът, върху който се осъществява окисление (отдаване на електрони) се нарича анод, протичащата електродна реакция – анодна реакция (аноден процес). Електродът, върху който се осъществява редукция (приемане на електрони) се нарича катод, протичащата електродна реакция – катодна реакция (катоден процес).* Електрохимична реакция се реализира в резултат на едновременно протичане на пространствено разделени аноден и катоден процес. Потенциалната разлика, възникваща между двата електрода е основна характеристика на ГЕ. При това, на теоретично описание подлежи само потенциалната разлика, възникваща в краищата на обратим ГЕ (ГЕ в равновесие, т. е. когато през него не протича ток). Тази потенциална разлика се нарича електродвижещо напрежение - ЕДН. Потенциалната разлика, която възниква на границата метал/електролит се нарича електроден потенциал (потенциал на метала) - Е. Съответства на частта от ЕДН на една верига, която се дължи на протичането на едната полуреакция на окислително-редукционния процес. Електродният потенциал, определен, когато през електрода не протича ток, се нарича равновесен електроден потенциал. Концепцията на равновесния потенциал най-лесно се демонстрира за случая на най-прост електрод – метал, потопен в разтвор на собствени йони. При контакт между метал и разтвор се формира *двоен електричен слой (д.е.с.)*. Процесът на излизане на Me^{n+} от металната решетка в разтвора и на привличането им от обема на разтвора към фазовата граница протича до достигане на равновесие, когато се изравняват скоростите на двете реакции и на практика не се наблюдава пренос на заряд. Потенциалната разлика, възникваща на границата метал/електролит при тези условия се нарича *равновесен електроден потенциал.*

Експериментално могат да се мерят само потенциални разлики, но не и стойностите на електричните потенциали в дадена точка. Поради това Е остава неопределена величина. Но

концепцията за ЕДН дава възможност за решение на проблема за стойността на електродния потенциал, като условно стойността на потенциала на един произволно избран електрод, с възпроизводим при дадени условия потенциал, (наречен стандартен електрод) е приета за 0 (при всякаква температура) и спрямо нея се определя стойността на потенциала на всички останали електроди. За такъв електрод е приет *стандартният водороден електрод – СВЕ (standard hydrogen electrode - SHE)*. Потенциалът на всеки електрод, определен спрямо тази условна нула (т.е. спрямо $E^o_{H+/H}$ = 0,000 V), има характера на *относителна величина*. С използването на СВЕ, ЕДН на даден ГЕ може да се изрази като: ЕДН = E_x - E_{CBE} = E_x - 0, следователно E_x = ЕДН. В случая E_x е относителен електроден потенциал. На базата на горните разглеждания, *в съвременната електрохимия* под *електроден потенциал се разбира ЕДН на ГЕ, изграден от СВЕ (работещ като анод) и електрода (работещ като катод), чийто потенциал се измерва.* Използването на относителни електродни потенциали вместо абсолютните им стойности не се отразява на крайния резултат за ЕДН, тъй като електродните потенциали са измерени спрямо една и съща нула и ЕДН не зависи от избора на нулата. Равновесният потенциал на даден електрод, при който концентрациите (по-коректно, активностите) на окислената и редуцирана форма са равни на единица (1 mol/l), измерен при 25 ^oC спрямо СВЕ, се нарича стандартен (нормален) електроден потенциал. Подреждането на електродите по *възходящ ред* на стойността на техните стандартни електродни потенциали дава т. нар. *таблица на стандартните електродни потенциали* - в таблица 7 са дадения някои примери. В таблицата всички реакции са представени като редукция. Когато при свързване на съответния електрод със СВЕ в действителност на изследвания електрод протича окисление и e^- преминават от него към СВЕ, това се отбелязва със знак „-" пред числото, показващо стандартния потенциал на този електрод. Знакът „+" показва, че самоволният процес при свързване на СВЕ и изследвания електрод е окисление на СВЕ и преход на e^- от него към изследвания електрод. В началото (най-горе) на таблицата се намират електродите, които лесно отдават и трудно приемат e^-, а в края - електродите, които лесно приемат и трудно отдават e^-. При комбинация на два електрода се получава ГЕ, в който по-горният (по-отрицателният) електрод от таблицата работи като анод (т. е. се окислява), а по-долният електрод (по-положителният) - като катод (т. е. се редуцира). Като следствие, ако в ГЕ има две окислително-редукционни двойки: $ox_1 + red_2 \leftrightarrow red_1 + ox_2$, реакцията ще протече самоволно надясно, ако: $E^o_{ox_1/red_1} > E^o_{ox_2/red_2}$. Следователно, всеки метал с по-отрицателен потенциал може да редуцира (отдели) метал с по-положителен потенциал из разтвор, съдържащ йоните на по-положителния метал. Металите с отрицателен потенциал могат да отделят водород от разтвори, съдържащи водородни йони. Металите с най-отрицателни потенциали изместват водородните йони от водата, като отделят активен водород. На основата на познаването на електродните потенциали и окислително-редукционните свойства на веществата, свързани с тези потенциали може да се направят следните изводи: а) При електролиза на водни разтвори, съдържащи няколко разтворени соли (със съизмерими концентрации), на катода се осъществява първо редукция на йоните с най-положителен електроден потенциал (в частност първо се отлагат катионите на метала с най-положителен потенциал). На анода най-лесно се окисляват йоните с най-нисък потенциал; б) При галваничните елементи и при галваничната корозия ролята на анод играе металът с най-отрицателен потенциал.

Всеки електрод може да приема или да отдава e^-. При комбиниране на два *обратими* електрода, не може предварително да се каже в конкретния случай кой електрод ще *отдава* e^- и ще бъде *анод* и кой ще *приема* e^- и ще бъде *катод*, т. е. възниква неопределеност. Тя е отстранена със специална конвенция на Международния съюз по химия (IUPAC, Стокхолм, 1953 г.), според която при записване на галваничните вериги трябва да се спазват следните основни правила:

1) Отначало се записва материалът на единия електрод - проводник от първи род, след това разтворът, който е в контакт с този електрод, после разтворът, в който е потопен вторият електрод (ако този разтвор е различен от първия) и накрая вторият електрод – проводник от първи род.

Таблица 7. Стандартни електродни потенциали E° на някои електроди при 25 °C

Електрод	*Електродна реакция*	*E°,V*	*Електрод*	*Електродна реакция*	*E°,V*
$Li^+\|Li$	$Li^+ + e^- <=> Li$	-3,045	$Sn^{2+}\|Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- <=> Sn$	-0,136
$K^+\|K$	$K^+ + e^- <=> K$	-2,925	$Pb^{2+}\|Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- <=> Pb$	-0,126
$Ba^{2+}\|Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- <=> Ba$	-2,900	$Sn^{4+}\|Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e^- => Sn^{2+}$	0,150
$Ca^{2+}\|Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- <=> Ca$	-2,870	$Bi^{3+}\|Bi$	$Bi^{3+} + 3e^- <=> Bi$	0,220
$Na^+\|Na$	$Na^+ + e^- <=> Na$	-2,714	$Cu^{2+}\|Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- <=> Cu$	0,340
$Mg^{2+}\|Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- <=> Mg$	-2,360	$O_2\|OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- <=> 4OH^-$	0,401*
$Be^{2+}\|Be$	$Be^{2+} + 2e^- <=> Be$	-1,850	$Cu^+\|Cu$	$Cu^+ + e^- <=> Cu$	0,520
$Al^{3+}\|Al$	$Al^{3+} + 3e^- <=> Al$	-1,660	$I_2\|2I^-$	$I_2 + 2e^- <=> 2I^-$	0,530
$Mn^{2+}\|Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- => Mn$	-1,050	$Fe^{3+}\|Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^- <=> Fe^{2+}$	0,770
$Zn^{2+}\|Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- <=> Zn$	-0,763	$Ag^+\|Ag$	$Ag^+ + e^- <=> Ag$	0,800
$Cr^{3+}\|Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- <=> Cr$	-0,740	$Pd^{2+}\|Pd$	$Pd^{2+} + 2e^- <=> Pd$	0,830
$Fe^{2+}\|Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- <=> Fe$	-0,440	$Hg^{2+}\|Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- <=> Hg$	0,850
$Cd^{2+}\|Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- <=> Cd$	-0,400	$Br_2\|2Br^-$	$Br_2 + 2e^- <=> 2Br^-$	1,065
$Co^{2+}\|Co$	$Co^{2+} + 2e^- <=> Co$	-0,280	$Pt^{2+}\|Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- <=> Pt$	1,190
$Ni^{2+}\|Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- <=> Ni$	-0,250	$O_2\|2O^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- <=> 2H_2O$	1,230**
$2H^+\|H_2$	**$2H^+ + e^- <=> H$**	**0,000**	$Cl_2\|2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- <=> 2Cl^-$	1,360
$Mo^{3+}\|Mo$	$Mo^{3+} + 3e^- => Mo$	0,200	$Au^+\|Au$	$Au^+ + e^- <=> Au$	1,69

*1,230 - при pH<7; **0,820 - при pH=7; 0,410 - при pH=14

2) Границата между две различни фази се означава с вертикална черта; между две течни фази - с прекъсната вертикална черта; между две течни фази при отстранен дифузионен потенциал - с две прекъснати вертикални черти; ако електродът или разтворът се състоят от няколко различни вещества или са с различни концентрации, те се изреждат като се отделят едно от друго със запетая.

3) Веригата започва (вляво) с електрода, върху който се извършва окисление, т. е. с анода. Вдясно (в края на веригата) се записва електродът, върху който се осъществява редукция, т.е. катодът.

4) ЕДН на галваничната верига се определя като разлика между потенциалите на десния и левия електрод:

$$ЕДН = E_K – E_A \quad (115).$$

Ако при спазването на тези правила за изчислената стойност на ЕДН на един ГЕ се получи ЕДН > 0 значи, че реакцията в елемента се извършва *спонтанно в права посока* (*надясно*). Ако се получи ЕДН < 0, реакцията в елемента не се извършва самоволно в права посока; всъщност тя протича самоволно в обратна посока.

До израз за изчисляване на ЕДН на ГЕ и извода за използването на стойността на ЕДН спрямо нулата, като критерий за самоволното протичане на електрохимичните процеси може да се достигне, като се използва известната от химичната термодинамика връзка между изменението на енергията на Гибс при протичане на дадена електрохимична реакция и максималната работа, извършвана от системата ($\Delta G = - W_{max}$). При преместване на заряд Q през електрическо поле с потенциал E=ЕДН извършената електрическата работа,при постоянни температура и налягане, е:

$$W_{el} = n . F. E \quad (116).$$

където n - mol обменени електрони, F - константа на Фарадей (Faraday) = 96484 C/mol(e^-)

Тогава $\Delta G = -n.F.E$ (117)

или за стандартни условия

$$\Delta G^o = -n.F.E^o \quad (118).$$

Тъй като съгласно химичната термодинамика, процесите протичат самоволно при $\Delta G < 0$, следва, че електрохимичната реакция ще протече *спонтанно при* $E = ЕДН = E_K - E_A > 0$.

Нека да разгледаме една реакция, протичаща в ГЕ и записана в най-общ вид:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

където a, b - са стехиометричните коефициенти на изходните вещества A и B, c и d - стехиометричните коефициенти на продуктите на реакцията C и D. Съгласно химичната термодинамика, изменението на енергията на Гибс на системата при протичането на реакцията може да се представи с уравнението на реакционната изотерма:

$$\Delta G = - R . T . \ln K_T + R . T . \ln [(a_C^c a_D^d) / (a_A^a . a_B^b)] \quad (119).$$

където R - универсална газова константа, J/(mol.K); T - абсолютната температура, K; a_A, a_B, a_C и a_D – неравновесни активности на веществата, участващи в реакцията, K_T - равновесната константа на реакцията и

$$K_T = (a^*_C{}^c a^*_D{}^d) / (a^*_A{}^a . a^*_B{}^b) \quad (120),$$

където a^*_A, a^*_B, a^*_C и a^*_D – активности на веществата, участващи в реакцията при настъпило равновесие.

При равновесие $\Delta G = 0$ и

$$\Delta G^o = - R . T . \ln K_T \quad (121).$$

При комбиниране на (117), (119) и (120) и преобразуване, като не забравяме, че E = ЕДН, се достига до израза

$$ЕДН = ЕДН^o + [(R . T) / (n . F)] . \ln [(a_A^a . a_B^b) / (a_C^c a_D^d)] \quad (122),$$

известен като (*обобщено) уравнение на Нернст*, където

$$ЕДН^o = [(R .T) / (n . F)] . \ln K_T \quad (123)$$

е *стандартното електродвижещо напрежение* ($E^o_K - E^o_A$), n-брой обменени e^- (т. е. e^-, преминаващи през веригата при еднократно протичане на реакцията); R - универсалната газова константа, J/(mol.K); T - абсолютната температура, K; F - константа на Фарадей.

Да разгледаме ГЕ, изграден от електрод, чийто потенциал се измерва (изследван електрод) и СВЕ. Нека протичащата върху изследвания електрод електрохимична реакция е

$$Ox + ne^- \leftrightarrow Red$$

където Ox – окислената форма на даден химичен вид – приема се за изходно вещество; Red – редуцираната форма на същия химичен вид – приема се за продукт на реакцията; n – брой на участващите в реакцията e^-. При прилагане на концепцията за измерване на електродния потенциал спрямо СВЕ, правилата от конвецията на IUPAC, като се вземе пред вид (115) се получава:

$$ЕДН = E_K - E_A = E_{Ox/Red} - E_{2H+/H2} = E_{Ox/Red} - 0 = ЕДН^o_{Ox/Red} + [(R . T) / (n . F)] . \ln (a_{Ox} / a_{Red}) \quad (124),$$

където $ЕДН^o_{Ox/Red}$ - характеристика на изследвания електрод, a_{Ox} – активност на окислената форма, a_{Red} – активност на редуцираната форма.

От уравнението на Нернст следва, че при стандартни условия (включително при активности на участващите в електродната реакция вещества $a_{Ox} = a_{Red} = 1$) $E_{Ox/Red} \equiv ЕДН^o_{Ox/Red}$. Величината $ЕДН^o_{Ox/Red}$ се нарича *стандартен електроден потенциал.* Той е равен на ЕДН на галваничната верига, съставена от изследвания електрод и СВЕ, определено при стандартни условия.

Зависмост (124) също е известна като *уравнение на Нернст.*

Ако разглежданата електродна реакция е редукция на метален йон, т.е.

$Me^{n+} + ne^- \leftrightarrow Me^o$

тогава $a_{Red} = 1$ (активност на твърда фаза) и уравнението на Нернст се трансформира в:

$$E_{\left(Me^{n+}/Me\right)} = E^0_{\left(Me^{n+}/Me\right)} + \left(RT / nF\right).\ln a_{Me^{n+}} \qquad (125).$$

Тази зависимост е *най-често използваната форма* на уравнението на Нернст (при пресмятане на електродни потенциали), където $E_{Me^{n+}/Me}$ – електроден потенциал, съответстващ на дадена концентрация на йони в разтвора, $E^0_{Me^{n+}/Me}$ – стандартен електроден потенциал, R – универсална газова константа (равна на 8,314 J/(K.mol)), T – температура (K), n - валентност на метала; F – число на Фарадей (96487 C/mol), a (или C - при по-разредени разтвори) - концентрация на йоните, mol/l. При заместване на R и F с техните стойности, T = 25 ◦C, и при преминаване към десетичен логаритъм (125) се трансформира в:

$$E_{\left(Me^{n+}/Me\right)} = E^0_{\left(Me^{n+}/Me\right)} + \left(0{,}059 / n\right).\lg a_{Me^{n+}}\ , V \qquad (126).$$

Като се вземе пред вид зависимост (115) за ЕДН на ГЕ, изграден от два различни електрода (като нито единият не е СВЕ), може да се запише:

$ЕДН = E_K – E_A = \{E^oK + [(R.T)/(n . F)] . \ln (a_{Ox(K)})/(a_{Red(K)})\} - \{E^oA + [(R . T)/(n . F)] . \ln (a_{Ox(A)})/(a_{Red(A)})\}$ (127).

ГЕ се разделят на три вида: химичен ГЕ (ХГЕ), концентрационен ГЕ (КГЕ) и окислително-редукционен ГЕ. *ХГЕ е изграден от два полуелемента на различни метали, потопени в разтвор на собствени йони*. Отрицателен полюс се формира при по-електроотрицателния метал. Потенциалната разлика, възникваща в краищата на ХГЕ, се дължи на различните потенциали на металите. ЕДН на ХГЕ може да се запише:

$$E = E_k - E_a = E^o_{Me_2^{n_2^+}/Me_2} + \frac{RT}{n_2F}.\ln a_{Me_2^{n_2^+}} - \left(E^o_{Me_1^{n_1^+}/Me_1} + \frac{RT}{n_1F}\ln a_{Me_1^{n_1^+}}\right) \qquad (128)$$

където с Me_1 и Me_2 са отбелязани два метала и Me_2 е по-електроположителния. Той е катод - положителен полюс на ГЕ. С R е отбелязана универсалната газова константа, с T- температурата в Келвини, n е броят обменени електрони, F - числото на Фарадей, с **a** е отбелязана активността (концентрацията) на металните йони, с E^o - стандартния потенциал на съответния метал.

Концентрационните ГЕ (КГЕ) са изградени от два полуелемента на един и същи метал, потопен в един и същи по състав, но с различни концентрации, електролит. Потенциалната разлика се дължи на различните концентрации на електролитите. ЕДН на КГЕ се дава с израза:

$$E = E_к - E_a = [(R . T) / (n . F)] \ln(a_2 / a_1) \qquad (129),$$

където $a_2 > a_1$ са активностите на металните йони в електролитите на двата електрода.

Електролизата може да се дефинира като *процес на едновременно протичане на окислително-редукционни реакции върху електродите за сметка на енергия от външен източник.* В електролизната клетка *отрицателният електрод* се нарича *катод - К*, а *положителния - анод - А,* като *(както в ГЕ) на анода се осъществява окисление, а на катода - редукция.*

При електролиза на разтвор, съдържащ различни йони, те се разреждат върху катода по реда на намаляване на електродния потенциал на съответната окислително-редукционна двойка, до достигане на потенциала на отделяне на водород:

$$E_{отд.H2} = - 0{,}059 . pH + \eta_{H2(k)} \qquad (130).$$

Метали, чиито потенциали са по-отрицателни от потенциала на стандартния водороден електрод могат да се отложат върху катода из кисели разтвори само, ако имат голямо свръхнапрежение на отделяне на H_2.

За електролизата са в сила *законите на Фарадей*.

Първи закон: *"Масата (Δm) на прореагиралото в резултат на анодна или катодна реакция вещество е пропорционална на количеството електричество ΔQ, протеклото през системата*":

$$\Delta m = k_e \cdot \Delta Q = k_e \cdot I \cdot \tau \qquad (131),$$

където I - токът, A; τ - времето за електролиза, h; Коефициентът на пропорционалност $k_e = E/F$ е наречен *електрохимичен еквивалент*, g/(A.h); k_e е характерна за реагиращото вещество величина и е равен на прореагиралата на електрода маса при протичане на един кулон електричество през системата.

Втори закон: *"При протичане на едно и също количество електричество през разтвори на различни вещества, прореагиралите количества Δm_1, Δm_2, ... се отнасят помежду си както химичните еквиваленти E_{x_1}, E_{x_2} ... на тези вещества":*

$$\Delta m_1 : \Delta m_2 : ... = E_{x_1} : E_{x_2} \qquad (132)$$

или $$\Delta m_1/E_{x_1} = \Delta m_2/E_{x_2} = ... = \text{const} \cdot (\Delta Q) \qquad (133).$$

В случай, че част от електричеството се изразходва за протичане на странични реакции, се наблюдава *привидно* отклонение от първия закон на Фарадей. За такива случаи се въвежда понятието *добив по ток* - това е отношението на действително прореагиралото по дадена електродна реакция количество вещество $m_{оп}$ към теоретичното количество $m_{теор}$, изчислено въз основа на първия закон на Фарадей (при допускането, че протича само изследваната реакция):

$$\text{добив } \% = m_{оп} \cdot 100 / m_{теор} \qquad (134).$$

7.2. Опитна част

Лабораторна работа № 18. Построяване на галваничен елемент и определяне на ЕДН, опитното определяне на електроден потенциал

Цел на работата: Да се построят ХГЕ и КГЕ и да се определи тяхното ЕДН, да се измери електродния потенциал на метален електрод

Принадлежности: mV-метър, електролитно мостче, сравнителен електрод, 4 чаши от 100 cm^3; електрически проводници

Начин на работа: За *построяване на ХГЕ* и измерване на неговото ЕДН се съставят два електрода от различни метали (парчета метал, потопени в разтвори, съдържащи съответните метални йони). Електролитните части на двата електрода се свързват помежду им със солеви мост (желиран разтвор на KCl), а металните части се свързват с измерващия прибор. При това се спазва компенсационния принцип - отрицателният полюс на ГЕ (електродът на метала с по-отрицателен потенциал) се свързва с отрицателния полюс на потенциометъра, а положителният полюс на ГЕ - с положителния полюс на прибора. След затваряне на веригата приборът се включва и се отчита ЕДН на ГЕ. След отчитането, веригата се отваря на изключен потенциаметър.

Построяването на КГЕ и измерването на неговото ЕДН е аналогично на случая на ХГЕ. Различието е в това, че електродите са от един и същи метал, потопени в един и същи по състав електролит, но с различни концентрации. Отрицателен полюс се формира при метала, потопен в по-разредения разтвор.

Резултатите от измерванията се нанасят в таблица от вида:

Схема на ГЕ	ЕДН измерено, V	ЕДН теоретично, V	Относителна грешка, %

$ЕДН_{теор}$ се изчислява по зависимости (128) и (129), а относителната грешка в % - по зависимостта:

Отн. гр. в % = $|ЕДН_{теор} - ЕДН_{измерено}| \times 100 / ЕДН_{теор}$ (135).

За *опитното определяне на електроден потенциал* се строи ГЕ от електрода, чийто потенциал се търси и сравнителен електрод. Електролитните части на двата електрода се свързват помежду си със солеви мост, а металните части се свързват с измерващия прибор (лабораторен потенциометър). При това се спазва компенсационният принцип - отрицателният полюс на ГЕ (електродът на метала с по-отрицателен потенциал) се свързва с отрицателния полюс на потенциометъра, а положителният полюс на ГЕ - с положителния полюс на прибора. След затваряне на веригата, приборът се включва и по дисплея се отчита ЕДН на ГЕ. На базата на измереното ЕДН на този ГЕ по формули (136) и (137) се изчислява търсеният потенциал $E_{x,оп}$.

При това, ако в галваничния елемент изследваният електрод играе роля на анод (т. е. $E_{ср}>E_x$) ЕДН се записва

$ЕДН = E_{ср} - E_x \Rightarrow E_x = E_{ср} - ЕДН$, (136)

ако е катод (т. е. $E_{ср} < E_x$), то

$ЕДН = E_x - E_{ср} \Rightarrow E_x = E_{ср} + ЕДН$, (137)

където $E_{ср}$ и E_x - съответно потенциала на сравнителния и изследвания електрод. За да се прецени коя от двете формули ще се използва, вместо E_x с $E_{ср}$ се сравнява стандартният потенциал на изследвания метал (или окислително редукционна двойка).

Резултатите от измерванията се нанасят в таблица от вида:

Схема на ГЕ	$E_{ср}$, V	ЕДН, V	$E_{x,опитно}$, V	$E_{x,теор}$, V	Относителна грешка, %

Относителната грешка в % се изчислява по зависимостта:

Отн. гр. в % = $|E_{теор} - E_{опитно}| \times 100 / E_{теор}$ (138).

Лабораторна работа № 19. Провеждане на електролизен процес - на примера на никелиране

Цел на работата: Да се проведе и изследва електролизен процес

Принадлежности: стабилизиран токоизправител, електролизна вана, метални образци, чаши от 150 cm^3; електрически проводници, алкална баня, 10 % HCl, разтвор за никелиране

Начин на работа: Катодът (стоманена или месингова пластинка) се почиства с шкурка, обезмаслява се в алкална баня със следния състав: NaOH - 50 g/dm^3; Na_2CO_3 - 25 g/dm^3; $Na_3PO_4.12H_2O$ - 50 g/dm^3; водно стъкло (Na_2SiO_3) - 5-10 g/dm^3; t° - 50-60 °C; τ - 3-5 min. След това образецът се измива с топла и студена течаща вода, байцва се чрез потапяне в 10 % HCl в продължение на 4-5 min, стайна температура, измива се с течаща вода, подсушава се, претегля се (с точност $\pm$0,0002 g) и *веднага* се поставя електролизната вана (електролизьор) (фиг. 18). Никеловите аноди се почистват с шкурка, измиват, подсушават и потапят в разтвора в електролизьора ($NiSO_4.7H_2O$ - 300-400 g/dm^3; H_2SO_4 - 5 - 10 g/dm^3; лаурилсулфонат - 0,2-0,5 g/dm^3, pH = 3-4). Режим на работа: t° - 65-75 °C; катодна плътност на тока - $Д_k$ - 5-10 A/dm^2; τ - 15 min.

В резултат на електролизата на катода се отделя никелово покритие, анодът се разтваря.

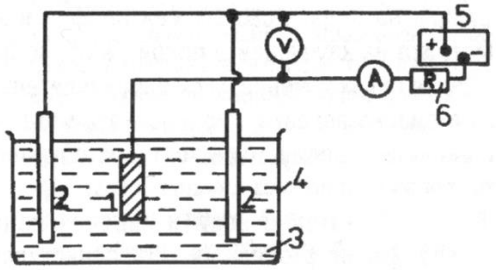
На катода: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$

На анода: $Ni^0 - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}$

След никелирането катодът се измива с течаща вода, подсушава и претегля. Изчислява се добивът по ток - η (като се използват зависимости (131) и (134)) и дебелината на покритието **y** по формулата:

$$\mathbf{y} = i_k . k_e . \tau . \eta / \rho, \text{ mm} , \quad (139)$$

където i_k - плътността на протичащия катоден ток, A/cm^2, k_e - електрохимичния еквивалент на Ni (1,095 g/(A.h)), ρ - плътността на Ni, 9 g/cm^3.



Фиг. 18. Апаратура за електрохимично нанасяне на метално покритие: 1 – защитаван образец, 2 – аноди, 3 – електролит, 4 – електролитна вана, 5 – външен източник на напрежение, 6 - реостат

8. ПОВЪРХНОСТНИ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАТА МЕЖДУ ДВЕ ФАЗИ

8. 1. Адсорбция върху твърд адсорбент

8. 1. 1. Теоретични основи

Твърди тела със силно развита повърхност (въглен, пемза, кизелгур, силикагел и др.) при контакт с газове или течности са способни да погълнат или задържат на повърхността си част от газа или разтворено в течността вещество. Това явление се нарича сорбция. Всъщност, сорбцията е процес, при който се променя концентрацията на даден компонент на граничната повърхност между две фази. Когато частиците на едната фаза проникнат дълбоко във вътрешността на другата фаза, явлението се нарича абсорбция. Когато частиците на едната фаза се задържат на повърхността на другата фаза (обикновено фазата с по-голяма плътност), явлението се нарича адсорбция. Причина за адсорбцията е наличието на неуравновесени сили на граничната повърхност между двете фази. Същността на адсорбцията се свежда до образуване на слой от молекулите на газа или тези на разтвореното вещество в непосредствена близост до твърдата повърхност, в който концентрацията на тези молекули е много силно повишена. Твърдото тяло, на чиято повърхност протича адсорбционния процес се нарича адсорбент, адсорбиращото се вещество – адсорбтив, а същото вещество в адсорбирано състояние – адсорбат. Слоят от молекули на адсорбата върху твърдата повърхност се нарича адсорбционен слой.

Молекулите на адсорбтива се задържат върху твърдата повърхност и образуват адсорбционния слой, поради наличие на взаимодействия между тях и повърхността. Когато силите на взаимодействие са от Ван дер Ваалсов тип (ориентационни, индукционни и дисперсионни), тогава говорим за физична адсорбция. Когато адсорбционният процес е предизвикан от химични взаимодействия между молекулите на контактуващите фази, с фактическо образуване на ковалентни връзки, имаме хемисорбция.

След формиране на адсорбционния слой, при определени условия, преди всичко понижение на налягането (респективно на концентрацията) на адсорбтива, се наблюдава частично разрушаване на този слой. Молекулите на адсорбата се връщат обратно в адсорбтива до установяване на сорбционно равновесие, отговарящо на понижената стойност на налягането (концентрацията). Този процес се нарича десорбция.

Както адсорбцията, така и нейния обратен процес – десорбцията, зависят от два основни фактора, а именно – стойностите на термодинамичните параметри (температура, налягане или концентрация на адсорбтива) и състоянието на повърхността. Трябва да отбележим, че последният фактор играе твърде голяма роля при адсорбция върху твърд адсорбент. Това е така, защото всички твърди тела имат повърхност с твърде сложна микрогеометрия, състояща се от хаотично разположени изпъкналости и

вдлъбнатини, чиито размери и форма зависят от начина и степента на обработване на повърхността. Освен това, повърхността на добрите адсорбенти е набраздена с фини каналчета, които проникват дълбоко под нея. Тези каналчета се наричат пори, при диаметър от порядъка на 10^{-4} – 10^{-6} cm и капиляри, когато той е приблизително равен на 10^{-7} cm. Повърхността на стените на порите и капилярите винаги участва много активно в адсорбционния процес. Поради наличие на сложен микрорелеф и порестост, действителната повърхност на даден твърд адсорбент е винаги много по-голяма от неговата видима повърхност, т. е. повърхността, отговаряща на неговите геометрични размери. Действителната повърхност на твърдите адсорбенти се нарича специфична повърхност, която се дефинира като истинска повърхност, участваща в адсорбционния процес, отнесена спрямо един cm^2 видима повърхност или спрямо 1 g от твърдия адсорбент.

При установяване на адсорбционно равновесие, т. е. при изравняване на скоростите на адсорбционния и десорбционния процес, върху повърхността на адсорбента остава известно количество трайно задържан адсорбат. При дадена температура, това количество зависи само от налягането (концентрацията) на адсорбтива. Зависимостта на количеството адсорбирано вещество от налягането (концентрацията) на адсорбтива, при постоянна температура, се нарича адсорбционна изотерма. Основните адсорбционни изотерми са изотермите на Фройндлих и на Лангмюир. Адсорбционната изотерма на Лангмюир се представя с израза:

$$a = (a_\infty . P) / (K_L + P) ; \quad a = (a_\infty . C) / (K_L + C) \qquad (140),$$

където *a* е количеството адсорбирано вещество на единица повърхност на адсорбента или за единица маса, a_∞ е максимално възможното количество адсорбирано вещество върху същата повърхност, *P* и *C* са равновесното налягането (концентрацията) на адсорбтива, K_L е константа, чиято числена стойност зависи от природата на адсорбента и адсорбтива.

За не много ниски и не много високи (средни стойности) на налягания и концентрации, адсорбцията може да се изрази чрез простата емпирична зависимост на Фройндлих, а именно:

$$a = K_F . P^n ; \qquad a = K_F . C^n \qquad (141),$$

където K_F и *n* са константи, характерни за даден адсорбционен процес, като при това $0,1 < n < 1$.

Константите в изотермите на Фройндлих и Лангмюир могат да бъдат определени на базата на експериментални данни, след подходящо математично обработване на изотермите до уравнения на права.

Процесът адсорбция може да протече с образуване на мономолекулен или полимолекулен адсорбционен слой. Вторият случай е възможен само тогава, когато силите на взаимодействие между молекулите на адсорбтива и повърхността действат на разстояние, превишаващо размерите на самите молекули. Това свойство притежават Ван-дер-Ваалсовите сили, т. е. при много случаи на физична адсорбция, адсорбционният слой фактически е изграден от голям брой монослоеве адсорбат, разположени един върху друг. Тогава говорим за полимолекулна или многослойна адсорбция.

8. 1. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 20. Адсорбция на оцетна киселина върху активен въглен

Цел на работата: Провеждане на адсорбционен процес при адсорбтив воден разтвор на оцетна киселина и адсорбент активен въглен, построяване на адсорбционната изотерма на Фройндлих и определяне стойностите на коефициентите K_F и *n*.

Принадлежности: 6 конични колби от 250 cm^3; 6 чаши от 250 cm^3; фунии; статив за филтруване; бюрета от 50 cm^3; пипети от 5, 10, 20 и 50 cm^3; филтърна хартия; активен въглен; 0,4 M разтвор на CH_3COOH; 0,1 M NaOH с точно определена концентрация; фенолфталейн (индикатор).

Начин на работа: Чрез разреждане се приготвят по 200 cm^3 0,2 M; 0,1 M; 0,04 M; 0,02 M и 0,01 M разтвори на оцетна киселина. Точната им концентрация се определя чрез титруване с 0,01 M разтвор на

NaOH при индикатор фенолфталейн. За целта се титруват 5 cm^3 от 0,4 М разтвор; 10 cm^3 от 0,2 М разтвор, по 20 cm^3 от 0,01 М и от 0,04 М, 50 cm^3 от 0,02 М и 0,01 М разтвори на CH_3COOH. Отмерват се по 100 cm^3 от всеки разтвор и се поставят в коничните колби. Към всеки разтвор се прибавят по 3 g активен въглен и се сместа се разбърква в продължение на 10-15 min. Времето на престоя на въглена във всички разтвори трябва да бъде едно и също! След това разтворите се филтруват през сух филтър, от филтратите за всеки разтвор се отпипетират горепосочените количества и отново се титруват.

Обработване на опитните данни: За да се определят коефициентите K_F и *n* в изотермата на Фройндлих, последната се привежда в линеен вид. За целта уравнение (119) се логаритмува, при което получаваме:

$$\lg a = \lg K_F + n \,.\, \lg C \qquad (142).$$

Адсорбираното количество вещество от 1 g адсорбент намираме чрез израза:

$$a = (C_1 - C_2) \,.\, V / m \qquad (143),$$

където C_1 е концентрацията на разтвора преди провеждане на адсорбционния процес (първо титруване), а C_2 - равновесната концентрация, достигната след адсорбцията (второ титруване), *m* е масата на прибавения въглен (в g), V обемът разтвор, който е бил в контакт с адсорбента (в dm^3).

Получените резултати се обобщават в следната таблица:

№ на колбата	Приблизителна концентрация	V_1	C_1	V_2	C_2	C_1-C_2	$a=(C_1-C_2).V/m$	$\lg C_2$	$\lg a$
1	0,4 М								
2	0,2 М								
3	0,1 М								
4	0,04 М								
5	0,02 М								
6	0,01 М								

V_1 и V_2 са обемите 0,1 М разтвор на NaOH, изразходвани съответно при първото и второто титруване. Изотермата (142) се построява в графичен вид като се използват последните две колонки от таблицата. Намира се тангенсът на ъгъла, който получената права сключва с положителното направление на абсцисната ос, което ни дава величината *n*. Разстоянието от пресечната точка на правата с ординатната ос до началото на координатната система съответства на значението на величината $\lg K_F$.

Лабораторна работа № 21. Изследване на фактори, влияещи върху ефективността на адсорбцията

Цел на работата: Да се изследва влиянието на природата на разтворителя, природата и състоянието на повърхността на адсорбента върху ефективността на адсорбция.

Принадлежности: 4 пипети от 10 cm^3; епруветки; 1 чаша от 200 cm^3; 7 чаши от 100 cm^3; мерителен цилиндър от 50 cm^3; стъклени пръчки – 4 бр.; активен въглен на прах и на гранули, силикагел, дървесен въглен; филтърна хартия; 0,1 % разтвори на еозин и метиленово синьо; 0,1% воден разтвор на фуксин; 0,1 % спиртен разтвор на фуксин.

Начин на работа:

Влияние на природата на адсорбента

Приготвя се 24 cm^3 смес от равни обеми от 0,1 % разтвори на еозин и метиленово синьо. Наливат се по 10 cm^3 от сместа в две епруветки. Към едната епруветка се добавя 1 g активен въглен, а към другата - 1 g силикагел, като двата адсорбента са с еднаква дисперсност. Съдържанието на епруветките се бърка в продължение на 5 min, след което се филтрува през хартиен филтър в отделни

епруветки. Цветовете на получените извлеци се сравняват с цвета на сместа от двете багрила. Да се обясни наблюдаваната разлика, като се има предвид, че активният въглен е типично хидрофобно вещество (той не адсорбира водата), а силикагелът е хидрофилен адсорбент (той задържа водните молекули).

Влияние на природата на разтворителя

В една епруветка се наливат 5 cm^3 0,1% воден разтвор на фуксин, а в друга епруветка – същото количество 0,1 % спиртен разтвор на фуксин. Към двете епруветки се добавя по 0,1 g активен въглен. Сместа се разбърква около 5 min, след което се филтрува през хартиен филтър. Да се обяснят наблюдаваните различия.

Влияние на на повърхността на адсорбента

5 cm^3 0,1 % разтвор на еозин се разреждат до 100 cm^3. В три чаши от по 100 cm^3 се наливат по 25 cm^3 от разредения разтвор и във всяка чаша се прибавя по 1 g адсорбент: в първата праховиден активен въглен, във втората – гранулиран активен въглен, в третата – стрит дървесен въглен. Чашите се разбъркват периодично, в продължение на 30 min, след което се филтруват в отделни чаши. Филтрува се и остатъка от първоначалния разтвор, в който не е добавен въглен. По 10 cm^3 от четирите разтвора се наливат в епруветки. Да се сравни цвета на разтвора в четирите епруветки и да се обяснят наблюдаваните различия.

Лабораторна работа № 22. Построяване на изотермата на адсорбция на оловни йони върху активен въглен

Цел на работата: Да се построи изотермата на адсорбция на оловни йони върху активен въглен.

Принадлежности: 5 мерителни колби от 100 cm^3; 6 ерленмайерови колби от 200 cm^3; мерителен цилиндър от 100 cm^3; пипета от 10 и 20 cm^3; 6 чаши от 100 cm^3, кондуктометър; везна, филтърна хартия; активен въглен на прах; разтвор на $Pb(NO_3)_2$ с концентрация $1{,}3.10^{-2}$ mol/dm^3.

Начин на работа: Приготвят се 100 cm^3 изходен разтвор на $Pb(NO_3)_2$ с концентрация $1{,}3.10^{-3}$ mol/dm^3 чрез разреждане на разтвор с концентрация $1{,}3.10^{-2}$ mol/dm^3. По-концентрираният разтвор трябва да бъде приготвен с прясно дестилирана вода и $Pb(NO_3)_2$ с квалификация не по-ниска от "ч.з.а.", като не се подкислява допълнително. Всички пособия трябва да са много добре измити с дест. вода. Отпипетират се 5, 10, 15, 20 и 25 cm^3 от изходния разтвор в мерителни колби от 100 cm^3 и се допълват до белега с дест. вода. Изливат се в 5 номерирани ерленмайерови колби от 200 cm^3. В шеста ерленмайерова колба от 200 cm^3 се отмерва 100 cm^3 от използваната за разреждане дест. вода. Адсорбцията на Pb^{2+} се изследва кондуктометрично (виж глава 6.2 и лабораторна работа № 15), т. като фоновата електропроводност на разтвора им не е много голяма. Измерва се електропроводността на дест. вода G^o_b и получената стойност се изважда от стойностите, измерени в петте разтвора. Отчитанията се правят с максимална точност. След измерването на електропроводността на разтворите във всяка от шестте колби се добавя по 0,5 g активен въглен. Съдържанието на колбите се разбърква периодично в продължение на 1 h. След това съдържанието им се филтрува през хартиен филтър в чисти сухи чаши. Отново се измерва електропроводността на разтвора, като и този път фоновата стойност G_b се изважда от останалите.

Обработване на опитните данни: Данните се подреждат в таблица от вида:

№ на разтвора	C^o, mol/dm^3	$G^o-G^o_b$, mS/cm	$G-G_b$, mS/cm	C, mol/dm^3	1/C	lgC	a	1/a

където: C^o, mol/dm^3 – концентрация на разтворите на $Pb(NO_3)_2$ преди контакта им с активния въглен; C, mol/dm^3 - равновесна концентрация на разтворите на $Pb(NO_3)_2$, т.е. концентрацията им след контакта

им с активния въглен; G^o-G^o_b, mS/cm – електропроводност на разтворите на $Pb(NO_3)_2$ преди контакта им с активния въглен; G-G_b, mS/cm - електропроводност на разтворите на $Pb(NO_3)_2$ след контакта им с активния въглен; a – адсорбирано количество Pb^{2+}, изчислява се по зависимостта:

$$a = [(C^o - C_b).V] / m \qquad (144),$$

където V обемът на разтвора в dm^3; m – масата на адсорбента в g.

Построява се зависимостта G^o-$G^o_b = f(C^o)$. По получената графика, като се използват стойностите G-G_b, се намират равновесните концентрации. Като се използват изчислените за *a* стойности, се построява адсорбционната изотерма a = f (C). Построяват се линеаризираните изотерми на Фройндлих (зависимост (142) и на Лангмюир (зависимост (145)):

$$1/a = (K_L / a_\infty) \,.\, (1/C) + 1/ a_\infty \qquad (145),$$

Уравнение (145) се получава след математично обработване (линеализиране) на уравнение (140). Съответно, величините в (145) имат същите значения, като в (140).

Прави се извод коя изотерма описва по-добре адсорбцията на Pb^{2+} върху активен въглен.

Лабораторна работа № 23. Изследване на адсорбция в динамични условия

Цел на работата: Провеждане на адсорбционен процес при адсорбтив воден разтвор на медни йони и адсорбент катионит в динамичен режим, определяне на сорбционния капацитет.

Принадлежности: мерителни колби от 25 cm^3 – 10-15 бр., бюрета от 50 cm^3; сорбционни колони с по 5 g катионит, пипети от 5 и 10 cm^3; филтърна хартия; катионит; 0,1 N; и 0,05 N разтвор на Cu^{2+}; 10% р-р KI 1 M р-р на H_2SO_4, 0.1 N р-р на Na_2SO_3 с точно определена концентрация; разтвор на скорбяла (индикатор).

Начин на работа: В 2 вертикални стъклени колонки с поставен на дъното стъклен памук, а върху него – 5 g катионит се пропуска д. H_2O, за да се омокри адсорбента. След изтичането на д. H_2O в колонката до горе (поддържа се високо хидростатично налягане, т.е. високо ниво на течността по време на целия опит) се налива разтвор на Cu^{2+} (опитът се провежда първо с 0,1 N; а после и с 0,05 N разтвор). Отваря се кранчето на колонката и в колбички от 25 cm^3 се събират проби от преминалата през колонката течност - 1 колбичка за 5 мин. Във всяка проба, включително и в началната, съдържанието на мед се определя йодометрично, като за титруване се взема цялото съдържание на мерителната колбичка. Пробовземането се прекратява когато концентрацията на медните йони във филтрата се изравни с тази в изходния разтвор (или поне достигне 95 % от нея).

Обработване на опитните резултати

Построява се графично зависимостта на концентрацията на даден йон във филтрата като функция от обема на разтвора (W), преминал през колоната C = f (W). От кривата се определят най-напред трите характерни точки, отговарящи на C = 0.16; 0.50 и 0.84 от началната концентрация (C_o) на медните йони и съответните обеми $W_{0.16}$; $W_{0.50}$ и $W_{0.84}$. Проверява се доколко кривата C = f (W) е симетрична около $W_{0.50}$ и следователно може да се приложи методът на характерните точки за изчисляване на сорбционния капацитет в динамични условия Θ. За осъществяване на проверката се изчислява параметърът ε, като

$$\varepsilon = (W_{0.50} - W_{0.16}) / (W_{0.84} - W_{0.50}) \qquad (146),$$

Ако $0.5 < \varepsilon < 1.5$ методът на характерните точки е приложим и тогава сорбционният капацитет (Θ, mgeq/g) се пресмята по формулата:

$$\Theta = (W_{0.50} \,.\, C_o \,.\, 10^3) \,/\, m, \qquad (147),$$

където $W_{0.50}$ е в dm^3, C_o е в geq/dm^3, а m – масата на филтрационната среда. (В този случай 1 mgeq Cu = 0.06354 g).

Прави се извод за влиянието на първоначалната концентрация адсорбтива върху сорбционния процес.

Йодометрично определяне на мед

Прилага се титруване с 0,1 N разтвор на $Na_2S_2O_3$ при индикатор скорбяла. Към определен обем филтрат (25 cm^3) се прибавят 4 cm^3 1 M разтвор на H_2SO_4, 10 cm^3 10 % разтвор на KI. След 3-4 мин престой на колбата на тъмно се титрува с 0,1 N разтвор на $Na_2S_2O_3$ до бледо кафяво, прибавят се 3 - 4 капки

разтвор на скорбяла и се дотитрува до изчезване на синьото оцветяване. По обема на изразходвания разтвор на $Na_2S_2O_3$ се изчислява концентрацията на медни йони във филтрата, като:

$C_{Cu^{2+}} \times V_{Cu^{2+}} = C_{Na2S2O3} \times V_{Na2S2O3}$

8. 2. Повърхностно напрежение

8. 2. 1. Теоретични основи

Опитът показва, че на течностите е присъщ стремеж към намаляване на свободната им повърхност, т. е. повърхността им самоволно се свива. Мярка за този стремеж е величината повърхностно напрежение. Нека да разгледаме слой течност, разположен на самата граница между течната фаза и съприкосновяващ се с нея газ. В обема на течността, всяка молекула е обкръжена от всички страни с други молекули и поради това върху нея действат сили на привличане от всички посоки. Равнодействащата на молекулните взаимодействия в този случай е равна на нула. Молекулите, разположени на самата гранична повърхност или в непосредствена близост с нея, са подложени на привличане от страната на течната фаза в много по-голяма степен, отколкото от страна на газовата фаза, тъй като първата е с много по-голяма плътност. Поради тази причина на молекулите от повърхностния слой действа равнодействаща сила, насочена към вътрешността на течността във вертикално направление спрямо фазовата граница. Точно тази сила поражда стремеж към свиване на свободните повърхности на течностите. За да може да се пренесе една молекула от обема на течността до нейната повърхност и да се задържи там, очевидно е необходимо да се изразходва работа. Работата, необходима за създаване на единица повърхност от дадена междуфазова граница, извършена срещу силите на привличане, се нарича повърхностно напрежение σ, J / m^2 и

$$\sigma = A / S \qquad (148),$$

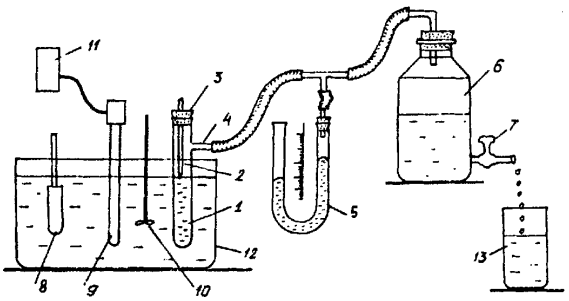
където: A – работата, S – площта на повърхността на течността.

8 2. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 24. Определяне на повърхностното напрежение чрез измерване на налягането, необходимо за откъсване на въздушно мехурче от капиляра в течност

Цел на работата: Построяване в графичен вид на зависимостта на повърхностното напрежение от температурата и на зависимостта на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ в разтвор.

Принадлежности: прибор за измерване на повърхностното напрежение по метода на Ребиндер (фиг. 19); повърхностно активни вещества; 6 броя стъклени чаши за получаване на разтвори на ПАВ с различна концентрация; дест. вода; мерителни цилиндри.



Фиг. 19. Прибор за измерване на повърхностното напрежение по метода на Ребиндер: 1-стъклен съд; 2-стъклена тръбичка с капиляра; 3-тапа; 4-странична тръбичка; 5-манометър; 6-аспиратор; 7-кран; 8-нагревател; 9-контактен термометър; 10-бъркалка; 11-живачно реле; 12-стъклена вана; 13-чаша от 1 литър.

Начин на работа: С прибора на Ребиндер се работи в следната последователност. Аспираторът *6* се напълва с вода и под него се поставя чаша *13*. В съда *1* се налива дест. вода и той се затваря с тапата *3* като тръбичката *2* се установява така, че долният й край, завършващ с капиляра, да тангира към менискуса на водата. Стъклената вана *12* се запълва с вода, контактният термометър *9* се установява на желаната температура, бъркалката *10* се включва. След

темпериране в продължение на 15-20 min кранът *7* на аспиратора се отваря, така че от капилярата на тръбичката *2* да се откъсват газови мехурчета едно след друго със скорост, позволяваща тяхното преброяване. В момента на откъсване на мехурчето се прави отчитане на максималната разлика в нивата Δh в двете колена на манометъра *5*. След това водата от съд *1* се изхвърля, на нейно място се налива изследваната течност и описаните операции и измерване на разликата Δh се повтарят.

За установяване на зависимостта на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ е необходимо да се приготвят най-малко пет разтвора на даденото ПАВ с различна концентрация. За всеки от тези разтвори се измерва Δh по описания по-горе начин. Разликата Δh се получава като средна аритметична стойност най-малко от пет измервания за дадена концентрация на ПАВ.

За да се изрази зависимостта на повърхностното напрежение от температурата, достатъчно е да се измери Δh за даден разтвор на ПАВ по описания по-горе начин при пет различни температури.

Обработване на опитните данни: Определянето на повърхностното напрежение с помощта на прибора на Ребиндер (фиг. 19) се основава на факта, че колкото е по-голямо повърхностното напрежение на изследваната течност, толкова по-високо налягане е необходимо, за да се откъсне мехурчето от капилярата:

$$\sigma = k \cdot \Delta h \qquad (149),$$

където σ е търсеното повърхностно напрежение; *k* е константа на прибора, зависеща от дължината и радиуса на капилярата, с която завършва тръбичката *2*, както и от материала, от който е изготвена тръбичката; Δh е измерената разлика в нивата на двете колена на манометъра. Константата *k* се определя по формулата:

$$k = \sigma_o / \Delta h_o \qquad (150),$$

където σ_o е повърхностното напрежение на водата при дадената температура (отчита се от таблица 8), Δh_o е отчетеното налягане с манометъра, когато в съда *1* имаме дест. вода.

Данните от измерванията и изчисленията при определяне на зависимостта $\sigma = f(C)$ се подреждат в следната таблица:

Количеството на водата в cm^3 за разреждане на 1 cm^3 от изходния разтвор с концентрация 1 mol/m^3 ПАВ	0	1	2	4	8	16	32
Концентрация *C* на получения разтвор на ПАВ, 1 mol/m^3	1.0	0.5	0.25	0.125	0.0625	0.03125	0.015625
Разлика във височините на манометричната течност при откъсване на мехурчето Δh, mm							
Средно значение на Δh, mm							
Повърхностно напрежение на разтворите σ, N/m							

Като се използват данните от таблицата, построява се в графичен вид зависимостта $\sigma = f(C)$.

За построяване на зависимостта $\sigma = f(T)$, получените резултати от измерванията и изчисленията се систематизират в таблицата:

Температура на разтвора на ПАВ, K	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
Δ h, mm					
Средно значение на Δ h, mm					
σ, N/m					

Правят се по пет успоредни отчитания за всяка температура. Графичната зависимост на повърхностното напрежение от температурата се строи по аналогичен начин.

Прави се заключение за влиянието на концентрацията на ПАВ и на температурата върху повърхностното напрежение.

Таблица 8. Вискозитет и повърхностно напрежение на водата в зависимост от температурата

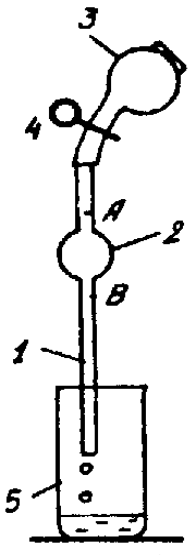
Температура, ^oC	Вискозитет, $_x10^3$ Pa.s	Повърхностно напрежение, $_x10^3$ $N.m^{-1}$
0	1,7865	75,7
5	1,5138	-
10	1,3037	74,2
15	1,1369	73,5
20	1,0019	72,8
25	0,8909	72,0
30	0,7982	71,2
40	0,6540	69,6
50	0,5477	67,9
60	0,4674	66,2
70	0,4048	64,4
80	0,3554	62,6
100	-	58,8

Лабораторна работа № 25. Измерване на повърхностното напрежение по сталагмометричен метод

Цел на работата: Определяне зависимостта на стойността на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ в разтвор при постоянна температура.

Принадлежности: сталагмометър; гумена круша за засмукване; 0,6 М разтвор на изобутилов алкохол във вода; 0,2 М разтвор на изоамилов алкохол във вода; 2 М разтвор на бутилов алкохол във вода; дест. вода; пет стъклени чаши от 250 cm^3; мерителен цилиндър; пикнометър или ареометър.

Начин на работа: Повърхностното напрежение σ, N/m на даден разтвор се определя по сталагмометричен метод с помощта на стъклен прибор – сталагмометър. Сталагмометърът (фиг. 20) представлява дебелостенна капилярна тръбичка *1* с разширение *2* в средата, над което и под което са нанесени два белега - *A* и *B*, които фиксират определен обем. На горния край на прибора е прикрепена гумена круша *3*, с чиято помощ, при отворена метална щипка *4*, се засмуква изследваната течност от съда *5*. След запълване на сталагмометъра с течност малко над горния белег (*A*) щипката *4* се затваря, след което много внимателно отново се отваря до такова положение, че течността да изтича на капки, които могат да се броят. Преброяват се капките от момента на достигане на нивото на течността до белег (*A*) до момента, когато нивото докосне долния белег (*B*). Опитът се повтаря най-малко 3 пъти, при което се определя средния брой капки от всички измервания.



Фиг. 20. Сталагмометър

Приготвят се пет разтвора на ПАВ във вода със следните концентрации:

ПАВ	Концентрация, mol/dm^3				
изобутилов алкохол	0.6	0.3	0.15	0.075	0.0375
изоамилов алкохол	0.2	0.1	0.05	0.025	0.0125
бутилов алкохол	2	1	0.5	0.25	0.125

В промития сталагмометър се засмуква първоначално дест. вода и се определя броят на капките, съдържащи се в обема АВ. След това се отчита броят на капките в същия обем при запълнен с изследваната течност сталагмометър. С помощта на пикнометър или ареометър се измерва плътността на изследваната течност.

Обработване на опитните данни: Повърхностното напрежение на изследваната течност σ_x се пресмята по формулата:

$$\sigma_x = \sigma_{H2O} . (n_{H2O} / n_x) . (\rho_{H2O} / \rho_x) \quad (151),$$

където σ_{H2O} е повърхностното напрежение на дест. вода (взема се от таблица 8); n_{H2O} е броят на капките дест. вода, изтекли от обема АВ; n_x е броят на капките изследвана течност, изтекли от обема АВ; ρ_x и ρ_{H2O} - плътността на изследваната течност и на водата, kg/m^3.

Измерва се повърхностното напрежение и плътността на всеки един от приготвените разтвори. Резултатите от измерванията се нанасят в таблицата, посочена по-долу.

Построява се графичната зависимост $\sigma = f(C)$. Прави се заключение за влиянието на концентрацията на ПАВ върху повърхностното напрежение.

№ на разтвора	Концентрация на разтвора	Среден брой на капките	Плътност на разтвора, kg/m^3	Повърхностно напрежение
1	0	n_{H2O}	1000	σ_{H2O}
2	C_1	n_1	ρ_1	σ_1
3	C_2	n_2	ρ_2	σ_2
4	C_3	n_3	ρ_3	σ_3
5	C_4	n_4	ρ_4	σ_4
6	C_5	n_5	ρ_5	σ_5

8. 3. Повърхностна активност

8. 3. 1. Теоретични основи

При прибавяне на някои вещества към дадена течност може да се наблюдава понижение на повърхностното напрежение на свободната гранична повърхност на течността с въздуха. Веществата, които имат свойството да предизвикват понижение на повърхностното напрежение, се наричат повърхностно активни вещества (ПАВ). Такива са голям брой органични съединения – алкохоли, алдехиди, карбонови киселини и други съединения с дълга въглеродна верига. Веществата, които не променят или повишават повърхностното напрежение, са повърхностно неактивни.

Мярка за повърхностната активност на различните вещества представлява производната *G* на повърхностното напрежение спрямо концентрацията.

$$G = - \delta\sigma / \delta C \quad (152).$$

Знакът на *G* дава възможност да се определи дали дадено вещество е ПАВ или не. Очевидно, $G>0$ при наличие на повърхностна активност (намаление на повърхностното напрежение) и $G=0$ или $G<0$, ако липсва повърхностно активно действие на прибавеното вещество.

Повърхностната активност на веществата може да бъде обяснена с взаимодействията между молекулите на прибавеното вещество и тези на течността. Когато привличането между молекулите на

течността и прибавеното вещество е по-голямо от привличането между отделните молекули на течността, тогава молекулите на прибавеното вещество проникват дълбоко в течността. Повърхностният слой на последната е подложен на допълнително привличане от разположените под него чужди молекули, с което стремежът към свиване на този слой се увеличава, т. е. повърхностното напрежение нараства, прибавеното вещество не проявява повърхностна активност. Ако привличането между молекулите на течността и тези на прибавеното вещество е по-малко от привличането между самите молекули на течността, тогава молекулите на прибавеното вещество не могат да проникнат под течния повърхностен слой, остават върху него, формирайки по този начин адсорбционен слой, който поема част от привличането на молекулите от вътрешността на течността. Следователно, повърхностното напрежение намалява и прибавеното вещество има повърхностно активно действие.

Повърхностна активност проявяват вещества, молекулите на които съдържат полярна група ($-NO_2$, $-NH_2$, -OH, -COOH и пр.) и неполярен радикал. Такива молекули се наричат дифилни. Слоят от повърхностно-активно вещество, който се образува върху повърхността на течността, е винаги мономолекулен и има специфичен строеж. Молекулите от този слой са ориентирани спрямо водата с хидрофилната (полярната) си група.

8. 3. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 26. Свойства на адсорбционния повърхностен слой от ПАВ върху вода

Цел на работата: Определяне на ориентацията на молекулите на ПАВ на фазовата граница вода / въздух. Определяне размерите на молекулите в мономолекуляния адсорбционен слой.

Принадлежности: порцеланова чаша; тегловно стъкло; пипета; стъклена ваничка; милиметрова хартия; стеаринова киселина; 0,3 % разтвори на: стеаринова, олеинова и палмитинова киселина; талк, котлон.

Начин на работа: За определяне ориентацията на молекулите в адсорбционния слой се извършва следния опит: В порцелановата чашка се налива вода и се внася парче стеаринова киселина, след което се нагрява до стапяне на стеарина. Слоят от стеаринова киселина трябва да бъде с дебелина около 1 cm. След застиване на стеарина, слоят се сваля от чашката. Проверява се коя страна на слоя се омокря от капка вода – горната или долната. Как са подредени молекулите от страната, която се омокря?

Размерите на молекулите, изграждащи адсорбционния слой върху водна повърхност, могат да се определят по следния начин. В предварително претеглено тегловно стъкло се отмерват с пипета 50 капки разтвор от 0.3 % разтвор на стеаринова киселина и се претеглят. В стъклена вана се налива вода и повърхността се посипва леко със слой от талк. На повърхността на водата се нанася капка от разтвора. Образува се кръг, диаметърът на който се измерва с помощта на милиметрова хартия.

Обработване на опитните данни: Теглото G на стеариновата киселина, съдържаща се в една капка се определя по формулата:

$$G = 6 \cdot b \cdot 10^{-5}, g \qquad (153),$$

където b, g е теглото на претеглената проба от 50 капки 0,3 % разтвор на стеаринова киселина.

Дебелината на мономолекулния адсорбционен слой l се определя по формулата

$$L = 4 \cdot G / (\pi \cdot d \cdot D^2) \qquad (154),$$

където d е плътността на стеариновата киселина, D е измереният диаметър на капката, cm.

Очевидно, L има смисъл на височина на молекулите, изграждащи слоя.

Площта от водната повърхност, заета от една адсорбирана молекула S_M, се определя от израза:

$$S_M = \pi \cdot D^2 \cdot M / (4 \cdot N_A \cdot G), cm^2 \qquad (155),$$

където *M* е молекулната маса на стеариновата киселина, N_A е числото на Авогадро.

Радиусът на молекулите на стеариновата киселина може да се определи чрез S_M:

$$r = \sqrt{\frac{S_M}{\pi}}\ , \text{cm} \qquad (156).$$

Същият опит се повтаря с олеинова и палмитинова киселина. Сравняват се значенията за L, S_M и r за различните киселини.

8. 4. Омокряне и контактни ъгли

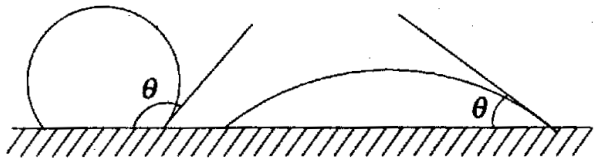
8 4. 1. Теоретични основи

Явлението на разтичане на течност във вид на тънък филм по повърхността на твърдо тяло се нарича омокряне. Когато това явление не се осъществява напълно, течността остава на капки върху повърхността на твърдото тяло. Течно-газовата фазова граница сключва с твърдата повърхност ъгъл, наречен контактен ъгъл или ъгъл на омокряне. Тъй като на това определение отговарят два, допълващи се до 180° ъгъла, прието е ъгълът на омокряне θ да се отчита в течната фаза (фиг.21). Когато системата е твърдо тяло-течност-течност θ се отчита в по-полярната течност. В зависимост от стойността на θ се говори за частично омокряне (при $0^o < \theta < 90^o$) и за неомокряне (при $\theta > 90^o$).

Повърхностните напрежения на границите твърдо тяло-газ (σ_{SG}), твърдо тяло – течност (σ_{SL}) и течност – газ (σ_{LG}) определят еднозначно равновесната стойност на θ, съгласно уравнението на Юнг:

$$\cos\theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG} \qquad (157).$$

Фиг. 21. Определяне на контактен ъгъл



В уравнение (157) σ_{SG} е равновесната стойност на повърхностното напрежение при дадено парно налягане и температура. Горната зависимост може да се запише и по друг начин:

$$W_a = \sigma_{LG} . (1 + \cos\theta) \qquad (158),$$

където $W_a = \sigma_{LG} + \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ е т. нар. работа на адхезия, т. е. работата (отнесена към 1 cm^2), необходима за разделяне на две съседни фази.

Още едно понятие, характеризира омокрянето, то е наречено адхезионно напрежение A:

$$A = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} . \cos\theta \qquad (159).$$

Уравнението на Юнг е изведено за идеално гладка хомогенна повърхност. Повърхността на реалните тела е грапава и нееднородна в енергийно отношение. При реалните тела видимият контактен ъгъл θ_{ef} е функция на локалните контактни ъгли θ_i и частта от общатата повърхност f_i, която е заета от дадения вид нехомогенност.

$$\cos\theta_{ef} = \Sigma f_i \cos\theta_i \qquad (160).$$

От уравнението на Юнг се вижда, че стойността на θ се променя при промяна на стойностите на трите повърхностни напрежения. На практика това най-често се постига чрез адсорбцията на ПАВ на границите течност-газ и твърдо тяло-газ. σ_{SL}(или σ_{SG}) може да се промени чрез предварително обработване на твърдата повърхност, напр. оксидиране, нитриране, нанасяне на органично вещество. По този начин твърдите повърхности могат да се хидрофилизират или хидрофобизират, т. е. да се направят омокряеми или неомокряеми от водата. Важна роля в тези процеси играе ориентацията на дифилните молекули на ПАВ в адсорбционния слой, образуван на повърхността на твърдото тяло.

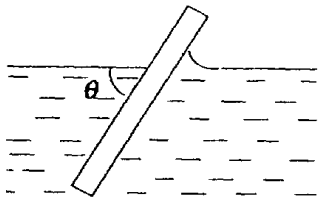
8.4.2. Опитна част

Лабораторна работа № 27. Хидрофилизация и хидрофобизация на метални повърхности

Цел на работата: Да се хидрофилизират или хидрофобизират алуминиеви пластинки и да се построи изотермата на омокряне на алуминиевата повърхност.

Принадлежности: 20 алуминиеви пластинки с размери 60x40x2 mm; водни разтвори на сапонин с концентрации 0,01; 0,1; 0,5; 1 и 3 %; разтвори на стеаринова киселина в хлороформ с концентрации 0,01; 0,1; 0,5; 1 и 3 %; спирт; прецизен гониометър; инфрачервена лампа; 5 чаши от 100 cm^3; кристализатор от 200 cm^3.

Начин на работа: Алуминиевите пластинки се почистват, като се държат 20 min в спирт. За всяка от тях се определя контактния ъгъл с вода по следния начин: Пластинката се потапя във водата в наклонено положение (фиг. 22). Мени се ъгълът на наклон на пластинката спрямо хоризонта, като се измерва с помощта на прецизен гониометър, докато изчезне изкривената част на течния мениск, като течната повърхност остане плоска непосредствено до линията на трифазен контакт. Избират се 10 пластинки, за които разсейването на стойностите на θ е под 5°. Повърхността на половината от тях се хидрофилизира, а на другите - хидрофобизира. Хидрофилизирането на пластинките се осъществява като те се потопят за 30 min във водните разтвори на сапонин. За хидрофобизация се използват разтворите на стеаринова киселина. След като се извадят от разтворите, пластинките се сушат над инфрачервената лампа в продължение на 20-30 min и отново се определя контактният им ъгъл спрямо водата.



Фиг. 22. Илюстрация на метода на Адам и Джесъп за измерване на контактни ъгли

Обработване на опитните данни: По получените данни се построява изотермата на омокряне $\cos\theta = f(C_{ПАВ})$.

9. ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ

9. 1. Получаване и пречистване на лиофобни колоиди

9. 1. 1. Теоретични основи

Природни системи, изградени от две или повече вещества, молекулите на едно от които са разпределени равномерно в целия обем на системата, а на останалите са разпръснати (диспергирани) под формата на отделни молекули или молекулни агрегати, се наричат дисперсни системи.

Веществото, чиито молекули са равномерно разпределени, се нарича дисперсна среда. Дисперсната среда представлява непрекъсната, хомогенна част на системата. Частта от системата, която съществува под формата на молекулни агрегати или отделни молекули на други вещества, хаотично разпръснати в дисперсната среда, се нарича дисперсна фаза.

От гледна точка на големината на частиците на дисперсната фаза, дисперсните системи могат да се разпределят в две групи:

а) Грубо дисперсни (микрохетерогенни) системи. Частиците на дисперсната фаза на тези системи са с големина от 10^{-5} до 10^{-7} m.

б) Колоидно-дисперсни системи (ултрамикрохетерогенни системи). Те са също хетерогенни системи с големина на частиците от 10^{-7} до 10^{-9} m.

Получаването на вещества в състояние на висока дисперсност, необходимо при изграждането на дисперсната фаза на колоидно-дисперсните системи, може да се постигне по три начина:

- Чрез раздробяване на по-едри частици от дисперсната фаза до частици с желана големина - дисперсионни методи;

- Чрез уедряване (агрегиране) на молекули или йони до молекулни агрегати с желаната степен на дисперсност – кондензационни методи;

- Чрез диспергиране и последващо кондензиране на частиците на веществото, предназначено за дисперсна фаза на съответната дисперсна система – дисперсионно-кондензационни методи. Тези методи не намират широко приложение в практиката.

По-главните дисперсионни методи са:

1. *Механични.* Раздробяването на твърдите вещества до частици с колоидна дисперсност по механичен начин се постига чрез смачкване, удар или триене. В твърдото вещество се предизвикват вътрешни напрежения, които в крайна сметка водят до разпадането му на дребни частици. Течностите могат да бъдат диспергирани на фини капчици, посредством изхвърлянето им през дюза под високо налягане или чрез подлагане на вибрации.

2. *Действие на ултразвук*. Тук раздробяването се постига чрез въздействие на ултразвук върху късовете дисперсна фаза. Ултразвуковият източник се потапя в съд с течност (обикновено минерално масло). В същия съд се потапят късовете вещество, които ще бъдат раздробени. Ултразвуковите трептения се предават и усилват от течността, въздействат на твърдото вещество, което постепенно се разрушава. Освен при твърди, ултразвуковият метод се използва и при диспергирането на течни вещества.

3. *Чрез разтваряне*. Методът представлява разтваряне на късовете твърдо вещество. Посредством прибавяне на специални реактиви-стабилизатори се предотвратява пълното разтваряне на твърдото вещество и преминаването му изцяло в йонно-молекулен разтвор.

Кондензационните методи са диаметрално противоположни на дисперсионните. При тях има преминаване на веществото от молекулна или йонна степен на диспергираност до колоидна или микрохетерогенна. По-важните кондензационни методи са:

1. *Кондензация на пари*. Дисперсната фаза и дисперсната среда се изпаряват в затворено пространство под вакуум, смесват се и се охлаждат, при което те кондензират и по този начин се получава дисперсната система (колоидният разтвор).

2. *Чрез отстраняване на част от разтворителя*. Намалява се количеството на разтворителя, при което концентрацията на разтвореното вещество нараства, разтворът се пресища и излишната част от него се отделя под формата на кристалчета (или капчици) в границите на желаната дисперсност. Разтворителят се отстранява или чрез изпарение, или чрез прибавяне на вещество (най-често течност), което свързва част от разтворителя по химичен път.

3. *Химична реакция*. Химичното въздействие е най-важният метод за получаване на колоидни разтвори. Свежда се до провеждане на химична реакция в газова или течна среда, в резултат на която се получава продукт във вид на малки частици с колоидна дисперсност. Тези частици заедно със средата, в която протича реакцията, образуват желаната дисперсна система.

Колоидните разтвори, получени по някои от разгледаните по-горе методи (главно чрез химични реакции) съдържат различни молекули и йони. Тези примеси често силно влияят върху свойствата на колоидния разтвор, поради което се налага да се отстранят. Използват се предимно три метода за очистване: диализа, ултрафилтрация и електродиализа.

Процесът на отделяне чрез осмоза на колоидно диспергирани вещества от примеси в йонен или молекулен вид се нарича диализа. Същността му се състои в провеждане на осмотичен процес между колоидния разтвор и чистия разтворител с помощта на полупропусклива мембрана. Йонно-молекулните примеси минават през мембраната в разтворителя, с което се отстраняват от колоидния разтвор. При ултрафилтрацията дисперсната фаза на колоидния разтвор се отделя от дисперсната

среда, в която остават онечистванията от йонно-молекулно естество. За целта се използват ултрафилтри, чиято основна съставна част са мембрани, които имат диаметър на порите си по-малък от размера на частичките на дисперсната фаза, поради което последните не могат да преминат през тях. Електродиализата, като метод за очистване на колоидни золи, съдържащи електролити, представлява комбинация на диализа и електролиза. Колоидният разтвор, съдържащ нежелан електролит, се поставя между две диализни мембрани, с чиста вода от другата страна на мембраните. Във водните отделения се поставят електроди, свързани с източник на прав ток. Прилага се външно напрежение, което силно ускорява дифузията на йоните през мембраните към водните отделения и очистването на зола от йоните става по-бързо.

9. 1. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 28. Получаване на колоидни разтвори чрез химична реакция и замяна на разтворителя

Цел на работата: Да се получат посочените от преподавателя колоидни разтвори (золи), да се напишат уравненията на реакциите, условната формула на колоидната мицела, да се отбележи цвета на зола.

Принадлежности: стъклени чаши от 100 и 250 cm^3; мерителен цилиндър, водна баня, ерленмайерови колби от 100 cm^3 (четири броя); епруветки; фунийка и статив за филтруване; 2 %; 0,002 М; 0,005 М и 0,1 и наситен разтвор $FeCl_3$; 0,01 М разтвор на KI; 0,01 М разтвор на $AgNO_3$; 0,002 М; 0,005 М; 0,1 М и наситен разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$; бюрета; 1,5 % разтвор на $KMnO_4$; 1 % разтвор на $Na_2S_2O_3$; наситен разтвор (получен при стайна температура) на S в C_2H_5OH; наситен разтвор (получен при стайна температура) на S в CH_3COCH_3;

Начин на работа:

Опит 1: Получаване на хидрозол от $Fe(OH)_3$ чрез хидролиза

Загрява се до кипване 100 cm^3 дест. вода и в нея се добавя на капки 5-10 cm^3 2 % разтвор на $FeCl_3$ или 3-4 капки наситен разтвор на $FeCl_3$. Получава се колоиден разтвор от $Fe(OH)_3$. Да се запише схематично мицелата на получения хидрозол.

Опит 2: Получаване на золи от сребърни халогениди

В четири колби от 100 cm^3 се наливат по 10 cm^3 0,01 М разтвор на KI, след което бавно, на капки от бюрета се прибавят в първата колба 7 cm^3, във втората 8 cm^3, в третата 9 cm^3 и в четвъртата 10 cm^3 0,01 М разтвор на $AgNO_3$. Същият опит се повтаря с тази разлика, че в колбите се наливат по 10 cm^3 0,01 М разтвор на $AgNO_3$, а от бюретата се прибавя 0,01 М разтвор на KI в същите количества, каквито са указани по-горе за $AgNO_3$. Определя се зарядът на частиците на получените золи (виж лаб. № 30). Да се запишат схематично мицелите на получените колоидни разтвори.

Опит3: Получаване на золи от берлинско синило с различен заряд чрез обменна реакция

В две епруветки се смесват 0,002 М разтвори на $FeCl_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, като в първата се наливат 3 cm^3 $FeCl_3$ и 1 cm^3 $K_4[Fe(CN)_6]$, а във втората - 1 cm^3 $FeCl_3$ и 3 cm^3 $K_4[Fe(CN)_6]$. С помощта на филтърна хартия да се провери зарядът на частиците (виж лаб. работа № 30) и да се запишат схематично мицелите на двата зола.

Опит 4: Получаване на зол от манганов диоксид чрез редукция на $KMnO_4$ с $Na_2S_2O_3$

5 cm^3 1,5 % разтвор на $KMnO_4$ се разрежда с вода до 50 cm^3. Към разредения разтвор се внасят на капки 1,5-2,0 cm^3 1 % разтвор на $Na_2S_2O_3$. Получава се вишнево-червен зол на MnO_2.Да се запише схематично мицелата на получения зол.

Опит 5: Получаване на серен зол чрез замяна на разтворителя

Към 50 cm^3 дест. вода се добавят на капки, при разбъркване, 4-5 cm^3 наситен разтвор (получен при стайна температура) на S в C_2H_5OH. Получава се синкав опалесциращ зол на сяра във вода, с

отрицателен заряд на колоидните частици. Опитът може да се направи като към водата се добави 1 cm^3 наситен (при стайна температура) зол на S в CH_3COCH_3.

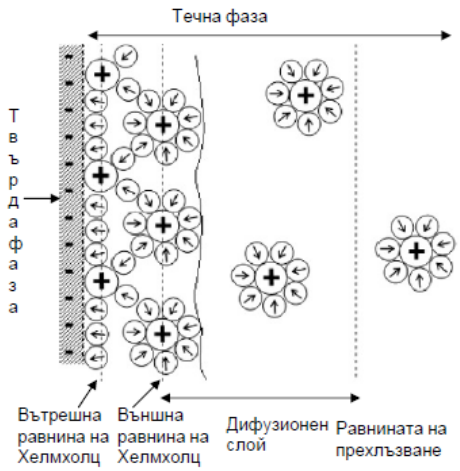
Опит 6: Изследване на влиянието на концентрацията на реагиращите вещества при получаване на колоидни разтвори

В чаши от 100 cm^3 се наливат 5 cm^3 0,005 М разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$ и 5 cm^3 0,005 М разтвор $FeCl_3$. Полученият разтвор се разрежда с 50 cm^3 дестилирана вода. Получава се прозрачен колоиден разтвор. След това се прави същото, само че се използват разтвори с концентрация от 0,1 М. Опитът се извършва за трети път, като в чаша от 100 cm^3 се наливат 5 cm^3 наситен разтвор на $FeCl_3$ и 10 cm^3 наситен разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$. Констатира се, че при втория опит от мътния разтвор пада утайка, а при третия се образува желеобразна каша. Различията в получените разтвори да се обяснят от гледна точка на скоростта на образуване и скоростта на нарастване на зародиши от нова фаза. Как влияят условията при трите опита върху тези скорости?

9. 2. Електрични свойства на дисперсните системи

9. 2. 1. Теоретични основи

При допир на две фази, на границата между тях обикновено възниква електрически потенциален скок, който е свързан с образуването на двоен електричен слой. Доколкото дисперсните системи винаги се състоят от две фази – дисперсна среда и дисперсна фаза, отделени една от друга с фазова граница, то при тях се образуват двоен електричен слой (д.е.с.) и потенциален скок на повърхността на частиците на дисперсната фаза на дадена дисперсна система. Този двоен слой има сложен строеж. Съгласно модела на Щерн, д.е.с. се състои от два подслоя с противоположен заряд (фиг. 23). Единият подслой е разположен върху повърхността на дисперсната фаза и е неразривно свързан с нея. Вторият подслой (наречен противослой) е изграден в дисперсната среда на системата. Част от йоните в противослоя са правилно подредени, а останалите йони образуват една дифузна атмосфера в обема на дисперсната среда.



Фиг. 23. Строеж на двойния електричен слой по Щерн.

В съответствие с дефиницията на понятието, електрически потенциал, а именно енергия за пренасяне на единичен електрически заряд между две точки в електростатично поле, следва, че стойността на потенциала ще зависи съществено от избора на точките. В зависимост от това е възможно да се дефинират няколко вида потенциал. Термодинамичен потенциал - характеризира се с енергията за пренос на единичен заряд между точка, разположена в дълбочина на едната фаза през двойния електричен слой до точка в дълбочина на другата фаза. Когато преносът се реализира между две точки, разположени в плътната част на д.е.с. имаме епсилон потенциал. При пренос на заряд между точка от неподвижната част на противослоя и точка от неговата дифузна част, се говори за електрокинетичен или ξ – потенциал. Когато се разглеждат електрокинетичните явления се обръща внимание на преместването на фазите една спрямо друга. Въвежда се понятието равнина на прехлъзване. Скоростта на течността спрямо фазовата граница в равнината на прехлъзване е =0. Слоят течност, намиращ се между равнината на прехлъзване и фазовата граница е неподвижен спрямо твърдата фаза. В движението на течността участват йони, намиращи се извън този слой. Зета потенциалът е потенциалната разлика между дисперсионната среда и неподвижния слой течност, прикрепен към диспергираната частица. Зета

потенциалът е важен и лесно измерим индикатор за стабилността на колоидните дисперсии. Големината на зета потенциала показва степента на електростатично отблъскване между съседни, еднакво заредени частици в дисперсия. Високият зета потенциал ще осигури стабилност, т.е. разтворът или дисперсията ще устои на агрегация.

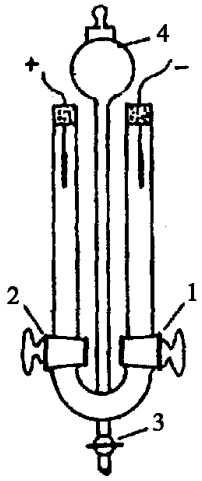
Електрокинетичният потенциал има особено значение за колоидните системи. Той определя т. нар. електрокинетични явления и играе основна роля за устойчивостта на колоидите. Електрокинетичните явления са свързани с движението на носещите определен електрически заряд частици на дисперсната фаза на дисперсните системи. Движението на частиците на дисперсната фаза под действието на външно електрическо поле се нарича електрофореза. Движението на частиците към анода се нарича анафореза, а движението към катода – катафореза. Движението на частиците на дисперсната среда през мембрана, под действието на външно приложено електрично поле, се нарича електроосмоза. При утаяване (седиментация) на дисперсните системи в долната част на съда, в който протича седиментационният процес, концентрацията на частиците на дисперсната фаза се повишава, а в горната - се понижава. Това обуславя образуването на две локални области с различна обемна плътност на зарядите, на границата между които възниква потенциален скок – потенциал на седиментация. При протичане на дисперсната система през капиляра (без прилагане на външно поле) също се получава разлика в потенциалите в началото и края на капилярата. Този потенциален скок се нарича потенциал на течение. Всички електрокинетични явления, както и наличието на заряд на частиците на дисперсната фаза, се обясняват с представата и теориите за двойния електричен слой.

9. 2. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 29. Скорост на електрофореза

Цел на работата. Измерване скоростта на електрофореза по метода на подвижната граница.

Принадлежности: U – видна тръба с кранчета – прибор на Кьон (фиг. 24); милиметрова скала; метални електроди; проводници; оцветени колоидни разтвори; дест. вода.



Фиг. 24. Прибор на Кьон

Начин на работа: Крановете *1*, *2* и *3* се отварят и с помощта на фунията с дълга дръжка *4* приборът започва да се пълни с изследвания зол, докато последният проникне над кранове *1* и *2*. Последните се затварят, излишната течност се излива, колената на U – видната тръба се изплакват с вода, след което се напълват до около половината с дест. вода. След това крановете *1* и *2* отново се отварят напълно и чрез бавно отваряне на кран *3* изследваният зол се изкачва по колената като повдига водата, докато електродите се потопят в нея. Затваря се *3*, отчитат се височините в колената, до които е достигнал золът и се включва източникът на постоянен ток към електродите. През 5 min се отчита точно преместването на фазовата граница “вода/зол”, в mm. Правят се три успоредни опита, като резултатите се осредняват.

Обработване на опитните данни: От направените измервания се пресмята скоростта на електрофореза в mm/min.

Лабораторна работа № 30. Определяне знака на заряда на колоидната частица

Цел на работата: Определяне знака на заряда на частичките на дисперсната фаза на колоидни разтвори чрез капилярен анализ.

Принадлежности: филтърна хартия; 8 – 10 броя чашки от 50 cm^3; колоидни разтвори за изследване, предоставени от преподавателя; статив за прикрепване на хартиените ивици.

Начин на работа: Изрязват се хартиени ленти, единият им край се потапя в чашките с колоидни разтвори, а другият се закачва за статива. Следи се дали съответния разтвор "пълзи" нагоре по хартията или не. Установено е, че стените на капилярите в хартията са заредени отрицателно. Вследствие капилярни сили, частичките на дисперсната фаза започват да се изкачват по капилярите. Ако техният заряд е положителен, те ще се привличат от стените на капилярите и няма да се придвижват нагоре. Ако обаче частиците са отрицателно заредени, те ще се отблъскват от стените и безпрепятствено ще се придвижват нагоре по капилярите. Следователно, ако золът оцветява хартията, зарядът на неговите частици е отрицателен и обратно – при липса на оцветяване зарядът е положителен.

Лабораторна работа № 31. Определяне на дзета потенциал

Цел на работата: Определяне на електрокинетичния потенциал на колоидни разтвори по метода на преместване на цветна граница.

Принадлежности: прибор на Кьон с всички необходими принадлежности, каквито са отбелязани в описанието на лабораторна работа № 29; зол на $Fe(OH)_3$.

Начин на работа: Използва се методиката, описана в лаб. работа № 29. След като нивото на цветната граница достигне необходимата височина и се подаде външно напрежение *E*, измерено във V, се включва секундомер и се измерва времето, за което цветната граница се премества примерно с 10 mm. След това с помощта на еластична тел се измерва точно разстоянието между двата електрода *L* (през колоидния разтвор).

Обработване на опитните данни: С помощта на измереното разстояние се определя градиентът на потенциала *H*:

$$H = E / L \ , \ V/cm \qquad (161).$$

От така определения градиент се пресмята електрофоретичната подвижност на йоните *u*, т.е. пътят, изминат от частиците за време τ = 1 s, при градиент на потенциала H = 1 V/cm:

$$u = S / (\tau \ . \ H) \quad , cm^2.V^{-1}.s^{-1} \qquad (162),$$

където S е пътят (в cm), изминат за време τ (в s) от цветната граница.

Търсената стойност на дзета потенциала е:

$$\xi = 4 \ . \ \pi \ . \ \eta \ . \ u \ . / (\varepsilon \ . \ 300^2) \qquad (163),$$

където η е вискозитетът, а ε – диелектричната константа на средата. Последните се вземат от таблици за всеки конкретен случай. Формулата е в сила за частици, непровеждащи електричен ток, чиито радиус е голям в сравнение с дебелината на дифузния слой.

Измерванията и изчисленията се повтарят няколкократно. Данните се систематизират в следната таблица:

№ на измерването	S, cm	τ, s	L, cm	H, V/cm	u,cm^2/(V.s)	ξ, V

От последната колонка се пресмята средно-аритметичната стойност на ξ , V.

9. 3. Агрегатна устойчивост на дисперсните системи

9. 3. 1. Теоретични основи

Под агрегатна устойчивост на една дисперсна система се разбира устойчивостта ѝ срещу намаляване на броя на частиците на дисперсната ѝ фаза за сметка на нарастване на техните размери чрез сливането им при удар помежду им. Самият процес на уедряване на частиците чрез агрегация (слепване) помежду им се нарича коагулация.

За да се осъществи елементарен акт на слепване на диспергирани частици една към друга, те трябва да преодолеят силите на отблъскване, които възникват, когато частиците се приближат на много малко разстояние една от друга. Тези сили се дължат на две основни причини:

1. Електростатичните взаимодействия между дифузните части на противослоевете на двойния електричен слой на двете приближаващи се една към друга частички. Дифузните части са изградени от йони с еднакъв заряд и следователно между тях ще действат сили на отблъскване.

2. Изградената солватна обвивка от полярни молекули на дисперсната среда около мицелите. Вследствие ориентирана адсорбция на диполите на средата, върху двойния електричен слой се изгражда правилно подреден плътен солватен (хидратен) слой. Тази солватна (хидратна) обвивка играе роля на щит при среща на мицелите и сериозно затруднява тяхното агрегиране.

Силите на отблъскване, възникнали в зоната на припокриване на дифузионните атмосфери и солватната обвивка около мицелата, се наричат фактори на агрегатна устойчивост. И двата фактора зависят пряко от мощността (дебелината и обемната плътност на зарядите) на дифузната част на противослоя. Доколкото електрокинетичният потенциал зависи от същите величини – дебелина и плътност на дифузната атмосфера на мицелите, последният може да се третира като мярка за агрегатната устойчивост на дадена дисперсна система. Ако поради някаква причина дифузната йонна атмосфера започне да намалява, факторите на агрегатната устойчивост също намаляват, намалява и електрокинетичният потенциал. При пълно изчерпване на йоните от дифузната част на противослоя електрокинетичният потенциал става равен на нула. При нулева стойност на ξ–потенциала, дисперсната система се намира в изоелектрично състояние. В това състояние, системата е лишена от факторите на агрегатната устойчивост и всеки сблъсък между мицелите и води до тяхното агрегиране.

Установено е, че за започване на коагулационен процес не е необходимо системата да бъде в изоелектрично състояние. Достатъчно е ξ – потенциалът да има някаква минимална стойност, за да се реализира бърз процес на агрегиране между мицелите. Стойността на електрокинетичния потенциал, при която започва коагулационният процес, се нарича критичен потенциал.

Върху коагулацията влияят различни фактори като температура, светлина, разбъркване и др. Най-важният за практиката фактор е прибавянето на електролит към дисперсната система. Действието на електролита се обяснява с неутрализация на йоните от дифузната атмосфера на мицелата, при което факторите на агрегатна устойчивост се понижават и ξ–потенциалът достига лесно стойността на критичния потенциал. За да протече процес на явна коагулация е необходимо концентрацията на електролита да превиши някаква минимална стойност, наречена праг на коагулация. Коагулиращото действие на даден електролит се определя от известното правило за знака и валентността (правило на Шулце - Харди), което съдържа два момента.

а) Коагулация предизвиква единият от йоните на прибавения електролит, този, който има заряд противоположен на заряда на частиците.

б) Коагулиращото действие на електролита е толкова по-голямо, колкото е по-висока валентността на коагулиращия йон. При това не съществува проста пропорционалност между валентността и коагулиращото действие. Например двувалентните йони действат 50-70 пъти по-силно от едновалентните, тривалентните 500 и повече пъти, а четривалентните имат 1000 и повече пъти по-силно коагулиращо действие.

Коагулация се наблюдава и при смесване на два зола с противоположен заряд на мицелите им. Този начин на предизвикване на коагулация се нарича взаимна коагулация. При него коагулацията се дължи на неутрализация на зарядите на мицелите на смесващите се золи.

Някои видове золи могат да бъдат успешно защитени от коагулиращото действие на електролити, ако към тях се прибавят някои високомолекулни съединения. Това явление се нарича защитно действие или колоидна защита. Съществуват различни теории за обяснение на проявата на защитно действие.

9. 3. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 32. Определяне на коагулационен праг

Цел на работата: Да се определи прага на коагулация и знака на заряда на частиците на колоиден разтвор по визуален начин.

Принадлежности: статив с епруветки; градуирана пипета; зол на $Fe(OH)_3$; 0,1 М разтвори на KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4, $Al(NO_3)_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$.

Начин на работа: В две сухи епруветки се налива по 1 cm^3 0,01 М зол на $Fe(OH)_3$, получен при хидролиза на $FeCl_3$, съгласно лаб. работа № 28, опит 1. В едната от тях се добавя 1 cm^3 дест. вода (тази епруветка служи като еталон за сравнение), а в другата - 1 cm^3 0,1 М разтвор на KNO_3. Епруветката се разклаща енергично 1-2 min, след което се сравнява с еталона. Резултатът от наблюдението се оценява по четиристепенна скала по следния начин:

Отсъствие на коагулация (липса на помътняване)……...(-)

Слабо помътняване……..…(+)

Силно помътняване……..(2+)

Падане на утайка……..…(3+)

Отчетеният резултат се записва. След това в друга епруветка 1 cm^3 0,1 М разтвор на калиев нитрат се разрежда двойно с дест. вода, отпипетирва се 1 cm^3 от разредения разтвор и се прибавя към предварително поставен в друга епруветка 1 cm^3 зол на $Fe(OH)_3$. Отново се оценява полученият резултат. Същият опит се прави за трети път, с разреждане на електролита с дест. вода 1 : 3 и т. н. Разреждането и опитите продължават до тогава, докато не се намери преходът от устойчиво състояние на системата към коагулация. По описания начин се определят праговете на коагулация на всички електролити.

Обработване на опитните данни: Резултатите от извършените наблюдения и експерименти се систематизират в следната таблица:

№ на епруветка	KNO_3		$Ba(NO_3)_2$		$Al(NO_3)_3$		K_2SO_4		$K_3[Fe(CN)_6]$	
	C kmol/m^3	резултат	C kmol/m^3	резултат	C kmol/m^3	резултат	C kmol/m^3	резултат	C kmol/m^3	резултат

Посочват се стойностите на намерените прагове на коагулация. Като се сравнят стойностите на коагулационните прагове на електролити, съдържащи един и същи йон (в случая K^+), се определя знакът на йона-коагулатор и съответно знакът на заряда на частиците на $Fe(OH)_3$. Намира се отношението на праговете на коагулация на електролити, съдържащи едновалентни, двувалентни и тривалентни йони (в случая KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$).

Лабораторна работа № 33. Правило на знака и валентността

Цел на работата: Проверка на правилото на знака и валентността.

Принадлежности: 4 броя конични колби; бюрета; зол на $Fe(OH)_3$; 2 М разтвор на NaCl; 0,01 М разтвор на Na_2SO_4; 0,001 М разтвор на $K_3[Fe(CN)_6]$.

Начин на работа: В трите сухи конични колби се наливат по 15 cm^3 зол на $Fe(OH)_3$, получен при хидролиза на $FeCl_3$, съгласно лаб. работа № 28, опит 1. След това в първата колба внимателно, на капки от бюрета, се прибавя разтвор на NaCl до появяване на първи признаци на коагулация (**помътняване**). Процедурата се повтаря с втората колба, като към нея се добавя разтвор на Na_2SO_4 и с третата, към която се добавя разтвор на на $K_3[Fe(CN)_6]$.

Обработване на опитните данни: Получените данни се нанасят и преизчисляват съгласно посочената по-долу таблица. Построява се в графичен вид зависимостта “реципрочни стойности на

валентността на коагулиращите йони във функция от логаритмите на коагулиращите количества (в cm^3 0,001 М разтвори)" и се прави извод за тяхното коягелиращо действие.

Електролит	Концентрация на електролита	Употребено количество електролит за утаяване	Употребено количество за утаяване, пресметнато в 0,001 М р-р (приведен обем)	$lgV_{приведен}$
Na Cl Na_2SO_4 $K_3[Fe(CN)_6]$	2 М 0,01 М 0,001 М			

Лабораторна работа № 34. Пречистване на вода чрез взаимна коагулация на золи

Цел на работата: Да се проследи кинетиката на взаимна коагулация на колоидни разтвори и да се оцени влиянието на количеството добавен коагулант върху коагулацията

Принадлежности: 6 цилиндъра от 50 cm^3, снабдени със запушалки; пипета от 10 cm^3; хронометър; разтвор на глина във вода - около 1 g/dm^3; 5 % зол на $Fe(OH)_3$.

Начин на работа:

От замърсена вода, съдържаща около 1 g/dm^3 глина и представляваща отрицателно зареден зол, се наливат по 100 cm^3 в шест цилиндъра, снабдени със запушалки. В пет от тях се прибавят по 0,5; 1, 2, 4 и 8 cm^3 от положително заредения $Fe(OH)_3$ зол. Шестият цилиндър е контрола. Разтворите се разбъркват добре и се оставят да престоят. Резултатът от опитите, т. е. обемът на избистрената течност (V, cm^3) се отчита след 15, 30, 45, 60, 75 и 90 min. Резултатите се нанасят в таблица от вида:

№ цилиндър	Обем добавен $Fe(OH)_3$, cm^3	Обем избистрена течност V, cm^3 след … min						v, cm^3/min
		15	30	45	60	75	90	

Обработване на опитните данни:

Начертава се зависимостта V = f (τ). Чрез графично диференциране (виж глава 1) се намират моментните скорости на коагулация v (cm^3/min). Прави се извод за влиянието на количеството на коагуланта върху скоростта на коагулация.

Лабораторна работа № 35. Получаване на золи при защитно действие на колоиди

Цел на работата: Да се определи защитното действие на желатин върху золи от $Fe(OH)_3$ и AgCl.

Принадлежности: епруветки; 3 ерленмайерови колби от 100 cm^3; бюрета; 0,5 % разтвор на желатин; 2 % зол на $Fe(OH)_3$; твърд $(NH_4)_2SO_4$; 0,02 М разтвор на $(NH_4)_2SO_4$; 0,1 М разтвор на $AgNO_3$; 0,1 М разтвор на NaCl.

Начин на работа: Към 10 cm^3 зол на $Fe(OH)_3$ се добавя от бюрета 0,02 М разтвор н $(NH_4)_2SO_4$ до помътняване на разтвора на $Fe(OH)_3$, което е признак за коагулацията му. В друга ерленмайерова колба се наливат 10 cm^3 зол на $Fe(OH)_3$, прибавя се 1 cm^3 0,5 % разтвор на желатин и се добавя от бюрета толкова от 0,02 М разтвор на $(NH_4)_2SO_4$, колкото е изразходван до достигането на коагулацията в първата колба. Да се обясни наблюдаваното явление. В трета колба се наливат 10 cm^3 зол на $Fe(OH)_3$, 1 cm^3 0,5 % разтвор на желатин и се прибавя 0,02 g стрит на прах твърд $(NH_4)_2SO_4$, който има свойството да нарушава устойчивостта на желатина. Да се обясни защо белите парцали от желатин, наблюдавани отначало в разтвора, се оцветяват впоследствие в жълто.

Към 10 cm^3 дест. вода се прибавя 1 капка 0,1 М разтвор на HNO_3 и 1 капка 0,1 М разтвор на $AgNO_3$. Разтворът се разбърква и се разделя по равно в 2 епруветки. В едната се прибавя 1 cm^3 0,5 % разтвор на желатин, а във втората - 1 cm^3 дест. вода. В двете епруветки се капват по 3 капки 0,1 М

разтвор на NaCl и получените разтвори се разбъркват. Обяснете различията, наблюдавани в двете епруветки, като имате пред вид, че золът от AgCl слабо опалесцира.

9. 4. Молекулно-кинетични свойства на дисперсните системи

9. 4. 1. Теоретични основи

Молекулно-кинетичните свойства на дисперсните системи са свързани с движенията, които извършват частичките на дисперсната фаза на тези системи. Към тях спадат: осмотично налягане, дифузия, Брауново движение, седиментация и вискозитет.

Хидростатичното налягане, което трябва да се приложи върху даден разтвор, за да се прекрати осмозата, т. е. да се препятства нахлуването на молекули на чистия разтворител през мембрана, която разделя разтвор от чист разтворител, се нарича осмотично налягане на този разтвор. Осмотичното налягане на лиофобните колоиди е по-ниско от това на молекулно-йонните разтвори, т. като броят на частиците в единица обем разтвор в колоидните разтвори е по-малък, а осмотичното налягане е пропорционално на този брой.

Когато частиците на дисперсната фаза на една дисперсна система имат достатъчно голяма маса и размери, те преодоляват съпротивлението на средата и под действието на силите на гравитацията се утаяват на дъното на съда, в който е разположена системата. Този процес на отделяне на дисперсната фаза от дисперсната среда под действие на силите на гравитацията се нарича седиментация.

Процесът на самоволен пренос на вещество от зона в пространството с по-висока концентрация към зона с по-ниска такава се нарича дифузия. Дифузионният процес е най-силно изразен при молекулни разтвори, значително по-слабо при колоидни и въобще липсва при грубодисперсните системи.

Частичките на дисперсната фаза на дисперсните системи се намират в непрекъснато, хаотично движение по сложни начупени траектории. Това движение се нарича Брауново движение. Дължи се на ударите на молекулите на дисперсната среда, които последните непрекъснато нанасят върху частиците на дисперсната фаза, извършвайки самите те термично движение.

Вискозитетът е свойство на веществата, включително и дисперсните системи, характеризиращо тяхното съпротивление при протичането им под действие на външни сили. От молекулно-кинетична гледна точка възникване на съпротивления при движение на ламинарен поток от флуид може да се обясни с формиране на слоеве от флуида в потока, движещи се с различна скорост. Тази скорост е най-голяма при слоевете, разположени в близост с геометричната ос на потока и най-малка в неговата периферия. Всеки слой, от една страна забавя движението на съседния по-бързо движещ се слой, а от друга – ускорява движението на съседния по-бавен. Движещите се слоеве се приплъзват един спрямо друг, в резултат на което се появяват сили на триене, действащи тангенциално на граничните повърхности между слоевете и насочени обратно на посоката на движението. Тези сили се наричат сили на вътрешно триене. Тяхната големина се определя от законът на Нютон:

$$F = \eta \,.\, S \,.\, (dU / dx) \cong \eta \,.\, S \,.\, G \qquad (164),$$

където *S* представлява площта между триещите се пластове, G = dU/dx е градиентът на скоростта, в посока перпендикулярна на посоката на движението на потока. Коефициентът на пропорционалност η в уравнението на Нютон се нарича коефициент на вътрешно триене или още динамичен вискозитет. Физическият смисъл на този коефициент се дава от уравнение (165):

$$\eta = (F / S) \,.\, (1 / G) = P_o / G \qquad (165),$$

т. е. динамичният вискозитет представлява големината на силата на вътрешно триене, която действа тангенциално на единица повърхност на триещите се слоеве при градиент на скоростта

равен на единица.

Динамичният вискозитет η, отнесен спрямо единица плътност на флуида ρ се нарича кинематичен вискозитет:

$$\nu = \eta / \rho \text{ , St} \qquad (166).$$

1 St = 10^{-4} m^2/s

Освен динамичният и кинематичен вискозитет, понякога в практиката се използва и величината специфичен вискозитет, който представлява отношение на динамичния вискозитет на дадена течност към вискозитета на водата при 0 ^{0}C, а също така и относителен вискозитет – отношение на динамичния вискозитет на течността към динамичния вискозитет на водата при някаква температура t ^{0}C.

Вътрешното триене при движение на газов поток възниква изцяло поради пренасяне на импулси от молекули на по-бързо движещ се слой към молекули от по-слабо движещия се такъв. При този механизъм на пренос на енергия, динамичният вискозитет η се изчислява по формулата:

$$\eta = \frac{m \cdot v}{3.\pi \cdot \delta \cdot \sqrt{2}} \qquad (167),$$

където *m* е масата на молекулите на газа, *v* – средната скорост на тяхното термично движение, δ е диаметъра на газовите молекули.

Уравнение (167) е в сила само за разредени газове, при които отбелязаният по-горе механизъм на пренос на енергия е доминиращ.

Вискозитетът на газовете зависи от температурата. Приближена зависимост на вискозитета на реалните газове от температурата представлява формулата на Съдерланд.

$$\eta = A \cdot \frac{\sqrt{T}}{1 + C \cdot T} \qquad (168),$$

където *A* и *C* са емпирични константи.

При течности, за които вътрешното триене може да се пресметне по уравнение (164) (Нютонови течности), вискозитетът се определя от подвижността на частиците (атоми, молекули) и от взаимодействията между тях. Поради това вискозитетът рязко намалява с повишението на температурата по общия закон:

$$\eta = A \,.\, \exp [E'_a / (k \,.\, T)] \qquad (169),$$

където предекспоненциалният фактор *A* зависи слабо от температурата, а E'_a е активиращата енергия на вискозния поток, т. е. енергията, необходима на една молекула за преодоляване на силите, които я задържат в равновесно състояние (при което тя извършва вибрационни движения) и за прехода й към транслация по посока на протичане на потока.

Вискозитетът на колоидните разтвори, разредените емулсии и суспензии, се пресмята по формулата на Айнщайн:

$$(\eta - \eta_o) / \eta_o = \alpha \,.\, \omega \qquad (170),$$

където η_0 е динамичният вискозитет на дисперсната среда, η е динамичният вискозитет на съответната дисперсна система, ω е отношението на обема на диспергираното вещество към обема на разтвора, а α е коефициент, зависещ от формата на частиците. При сферични частици α=2,5.

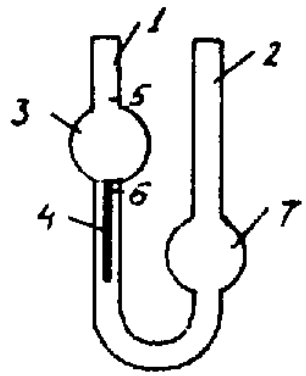
9. 4. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 36. Измерване на вискозитет с капилярен вискозиметър

Цел на работата: Определяне на динамичен и кинематичен вискозитет на течности и золи. Определяне на активираща енергия и предекспоненциален множител в уравнението за вискозитет на течности.

Принадлежности: термостат; вискозиметър на Оствалд; секундомер; 10, 30, 50 и 70 % разтвори на глицерин.

Начин на работа: а) Описание на прибора. Капилярният вискозиметър на Оствалд (фиг. 25) представлява две съединяващи се стъклени тръбички *1* и *2*. Тръба *1* има разширение *3*, което преминава в капиляра *4*. През тръбата *2* във вискозиметъра се вкарва изследваната течност, която запълва долната част на последния, включително разширението *7*. След това с помощта с каучуков накрайник, течността чрез засмукване се прехвърля в разширението *3*, докато достигне до горния белег *5*. След това се оставя да изтече обратно през капилярата *4* в разширението *7*. Времето τ за понижение на нивото на течността от белег *5* до белег *6* се измерва точно със секундомер.



Фиг. 25. Капилярен вискозиметър на Оствалд

б) Опит за изследване на влиянието на концентрацията на разтвора върху вискозитета. Определя се вискозитетът на разтворите на глицерин с различна концентрация, при стайна температура. Начертава се в графичен вид зависимостта на вискозитета от концентрацията.

в) Опит за изследване влиянието на температурата върху вискозитета. Определя се вискозитетът на дадена течност или колоиден разтвор (0,5 % желатинов зол) при 0, 20, 40 и 60 ^{0}C, като при всеки опит запълненият с изследваната течност вискозиметър се термостатира в продължение на 20 min в термостат.

Обработване на опитните данни: След като се определи времето τ за изтичане на обема течност от разширение *3* на вискозиметъра, динамичният вискозитет η се изчислява по формулата:

$$\eta = k \,.\, \tau \,.\, \rho \qquad (171),$$

където ρ е плътността на изследваната течност, а *k* е т. нар. константа на вискозиметъра. Ако константата не е известна, тя се определя като във визкозиметъра се постави течност с познат вискозитет, измерва се времето τ и от уравнение (171) се пресмята *k*. Плътността ρ се определя или с ареометър или с пикнометър. Най-често *k* се определя, като се измери времето за изтичане на дест. вода ($\rho_{H2O,\ 20oC}$ = 0,9982 g/cm^3, $\eta_{H2O,\ 20oC}$ = 1,005.10^{-3} Pa.s).

За определяне на температурната зависимост на вискозитета е необходимо уравнение (169) да се логаритмува, като преди това числителят и знаменателя на експонента се умножават с числото на Авогадро N_A. В резултат получаваме:

$$\ln \eta = \ln A + E_a / (R \,.\, T) \qquad (172),$$

където $E_a = N_A \,.\, E'_a$, а *R* е универсалната газова константа.

Данните и изчисленията се систематизират в следната таблица:

№ на опит	t, ^{o}C	T, K	1/T	τ, s	η, Pa.s	ln η

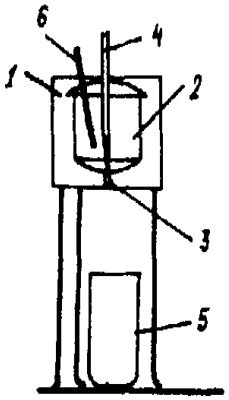
Построява се в графичен вид зависимостта ln η = f(1/T), която е линейна. Ъгловият коефициент на получената права дава отношението E_a / R, а отрезът от ординатната ос - lnA.

Лабораторна работа № 37. Измерване на относителен вискозитет

Цел на работата: Определяне на вискозитет по Енглер на минерално масло.

Принадлежности: вискозиметър на Енглер; мерителна колба от 200 cm^3; масло за изследване; мерителен цилиндър от 500 cm^3; ареометър или пикнометър.

Начин на работа: Устройството на вискозиметъра на Енглер е показано на фиг. 26. В банята за темпериране *1* се поставя вода или разтвор на сол (в зависимост от това, при каква температура ще се определя вискозитетът). Във вътрешния съд *2* се налива дест. вода с такъв обем, че да се покрият кукичките. Термостатичната уредба се включва. При температура 20 ^oC се изтегля приспособлението *4* за затваряне и течността изтича през отвора *3*. Измерва се времето за изтичане на 200 cm^3 дест. вода. Правят се няколко определения, като отделните времена за изтичане не трябва да се различават с повече от 0,5 s. Средноаритметичното от тези времена $\tau_{вода}$ се означава като "водна стойност" на вискозиметъра.



Фиг. 26. Вискозиметър на Енглер: 1-термостат; 2-вътрешен съд; 3-отвор за изтичане на маслото; 4-приспособление за отваряне и затваряне на отвора; 5-съд за събиране на течността; 6-термометър.

По същия начин се определя времето за изтичане на същия обем от изследваното масло $\tau_{флуид}$. Както вътрешният съд *2*, така и съдът *5* трябва да бъдат предварително почистени и подсушени. Правят се най-малко три измервания на времето $\tau_{флуид}$ за изтичане на 200 cm^3 от маслото, предварително загрято до температурата, при която ще се определя вискозитета.

Обработване на опитните данни: Относителният вискозитет по Енглер се дава със съотношението:

$$ОВ = \tau_{флуид} / \tau_{вода}\ ,\ ^oE \qquad (173).$$

Изчислява се кинематичният вискозитет $\nu_{флуид}$ на маслото по емпиричната зависимост:

$$\nu_{флуид} = 0{,}0731\ .\ ОВ - 0{,}0631 / ОВ,\ St \qquad (174).$$

Изчислява се и динамичният вискозитет η:

$$\eta = \nu\ .\ \rho \qquad (175),$$

където ρ е плътността на маслото, измерена с ареометър или пикнометър.

9. 5. Свойства на структурираните дисперсни системи

9. 5. 1. Теоретични основи

Когато двата фактора на агрегатна устойчивост (силите на отблъскване, възникнали в зоната на припокриване на дифузионните атмосфери и солватната обвивка около мицелите) са премахнати или намалени равномерно по цялата повърхност на частичките на дисперсната фаза на дадена дисперсна система, тогава, при сблъсък между тях се извършва слепване на ядрата им, т. е. коагулационен процес. Когато това намаление не засяга цялата повърхност, а само отделни малки локални участъци от нея, при сблъсък, ядрата не се сливат, а само се "улавят" едно с друго. По този начин, частиците на дисперсната фаза изграждат вътрешна пространствена мрежа, в клетките на която оставя затворена дисперсната среда. Процесът на изграждане на тази пространствена мержа се нарича структурообразуване (гелообразуване, желиране), а дисперсни системи с изградена вътрешна структура се наричат структурирани (гели, желета).

Структурообразуването се благоприятства главно от две външни причини: прибавяне на електролит и понижение на температурата. Действието на електролита се свежда до десолватиране на мицелите и до

разрушаване на дифузната част на противослоя в слабо защитените участъци от повърхността. Понижението на температурата намалява кинетичната енергия на частиците, поради което се понижава и вероятността от разкъсване на изградената мрежа.

От гледна точка на съдържанието на структурно свързаната дисперсна фаза в системата се различават следните видове гели:

Лиогели. Те съдържат голямо количество дисперсна среда. В някои лиогели последната достига до 99.9%.

Ксерогели. При тях структурно-свързаната дисперсна фаза е много повече и в някои случаи достига до 98% от общата маса на системата.

а) Крехки ксерогели - получават се при изсушаване на неорганични гели (силикагел, алумогел и пр.), при което последните минават в крехка пореста маса, прорязана с голям брой пори и капиляри.

б) Еластични ксерогели - получават се при изсушаване на органични гели с мицеларен строеж. След изсушаването, еластичните ксерогели се превръщат в сбита, твърда, най-често роговидна маса. Такива са напр. някои части на организма, като кожа, нокти, коси, а също желатин и каучук.

Коагели. Получават се при протичане едновременно на процеси на коагулация и структурообразуване. В резултат дисперсната фаза се отделя частично от дисперсната среда, но в получената утайка се съдържа известно количество дисперсна фаза, поради което тя има размити и неясни краища. При контакт на коагела с дисперсна среда, най-често в присъствие на вещества, наречени пептизатори, настъпва процес на превръщане на коагела в зол. Този процес се нарича пептизация.

Друга класификация (на Ребиндер) на структурираните дисперсни системи се основава на различния характер на връзката между частиците, образуващи структурната мрежа. Според нея различаваме:

Коагулационно-тиксотропни структури. Това са структури, възникнали вследствие Ван-дер-Ваалсови или електростатични сили, действащи в точките на контакт между частиците. Големината на тези сили е малка, следователно връзката, която се изгражда на тяхна основа е слаба. Изградената структура лесно се разрушава посредством механични въздействия, но след това бързо се самовъзстановява вследствие Брауновото движение на частиците и ударите между тях.

Кондензационно-кристализационни структури. При този тип структури в точката на контакт съществува химичен тип (ковалентна) връзка. Образува се електронна двойка, която принадлежи в еднаква степен на атоми от двете контактуващи частици на дисперсната фаза. Получената по този начин връзка е здрава и трудно се разрушава. Един път разрушена, кондензационно-кристализационната структура не се самовъзстановява.

При коагулационно-тиксотропните структури се наблюдава явлението тиксотропия. То представлява изотермично самопроизволно обратимо превръщане на деструктурираните системи (зол) в структурирани (гел). Например при механично въздействие (разбъркване, разклащане, тръскане) вътрешната структура се разрушава – гелът преминава в зол. При оставяне на системата в покой се наблюдава обратния процес – самопроизволно възстановяване на структурата.

Увеличаването на обема на еластичните ксерогели при контактуването им с течности се нарича набъбване. В много случаи увеличението е значително и може да достигна до 100% (напр., казеин).

При много структурирани системи се наблюдава самопроизволно свиване на структурната мрежа, при което част от дисперсната среда, намираща се в клетките на структурната мрежа, се освобождава. Този процес се нарича синерезис.

9. 5. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 38. Влияние на температурата върху структурообразуването

Цел на работата: Определяне на температурата на желиране на разтвори от желатин и установяване на зависимостта й от концентрацията на разтворите.

Принадлежности: статив с епруветки; желатин; дест. вода; водна баня; 2 чаши от 100 cm^3.

Начин на работа: Разтварят се 3 g желатин в 30 cm^3 гореща вода (50 ^oC) и от получения 10 % разтвор чрез разреждане с дест. вода се приготвят по 10 cm^3 разтвор със следните концентрации: 2, 4, 6 и 8 %. Поставяме ги в пет еднакви епруветки. В шеста епруветка наливаме останалия 10 % разтвор. Епруветките се поставят във водна баня при температура 50 ^oC и последната се охлажда така, че за всеки 2 min температурата и да спада с 1 ^oC. Отбелязва се температурата, при която започва желирането за всяка една епруветка. След като се желират разтворите във всички епруветки, водната баня започва бавно да се загрява (на 2 min температурата да се повишава с 1 ^oC). Отбелязва се температурата на втечняване на всеки разтвор.

Обработване на опитните данни: На обща координатна система се строят зависимостите "температура на желиране / концентрация" и "температура на втечняване / концентрация". Прави се извод за влиянието на температурата върху структурообразуването.

Лабораторна работа № 39. Влияние на електролити върху структурообразуването

Цел на работата: Изследване на структурообразуващата способност на различни електролити.

Принадлежности: статив с епруветки; водна баня; желатин; 1 М разтвори на Na_2SO_4, CH_3COONa, NaCl, KSCN, KI, дест. вода; 2 броя чаши от 100 cm^3; мерителен цилиндър.

Начин на работа: Приготвя се 30 cm^3 6 % разтвор на желатин и се поставя в гореща водна баня (60 ^oC). В шест епруветки се поставят по 5 cm^3 от изброените по-горе разтвори и дестилирана вода. Към всяка от епруветките се прибавят по 4 cm^3 6 % горещ разтвор на желатин. Епруветките се поставят във водната баня, където престояват 30 min. След това водата в банята се заменя със студена (12 ^oC). Отчита се времето за желиране на всеки от разтворите.

Обработване на опитните данни: Съставя се посочената по-долу таблица:

№ на епруветката	1	2	3	4	5	6
Електролит	Na_2SO_4	CH_3COONa	NaCl	KI	KSCN	H_2O
Време на желиране, min						

Електролитите се подреждат по реда на тяхната желираща способност.

Лабораторна работа № 40. Изследване на пептизация

Цел на работата: Да се изследват различни начини за пептизация.

Принадлежности: чаши от 200 cm^3; мерителни цилиндри от 5, 50 и 100 cm^3; капкомери; кристализатор от 100 cm^3; стъклена пръчка; наситен разтвор на $FeCl_3$; 20 % разтвор на $(NH_4)_2CO_3$; 0,2 % разтвор на $PbCl_2$; 10 % разтвор на Na_2HPO_4; 20 % разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$.

Начин на работа:

Опит 1: Пептизация на зол от $Fe(OH)_3$

2 cm^3 наситен разтвор на $FeCl_3$ (получен без нагряване) се разреждат с дест. вода до 50 cm^3. В разтвора се въвежда на капки, при енергично разбъркване, 20 % разтвор на $(NH_4)_2CO_3$, докато отделящият се жълт $Fe(OH)_3$ престане да се разтваря при разбъркване. Към получения гел се добавя на капки от наситения разтвор на $FeCl_3$, при силно разбъркване. Да се обясни наблюдаваното явление.

Опит 2: Пептизация на зол от $Pb_3(PO_4)_2$

20 cm^3 0,2 % разтвор на $PbCl_2$ се разреждат с дест. вода до 100 cm^3. Към този разтвор се прибавя една капка, 10 % разтвор на Na_2HPO_4. Падащият като утайка $Pb_3(PO_4)_2$ се пептизира при добавяне на разтвор на $PbCl_2$ в излишък. Какъв зол се получава? Обяснете наблюдаваното явление.

Опит 3: Пептизация на зол от берлинско синило

Получава се паста от берлинско синило чрез добавяне на 3 капки 20 % разтвор на $K_4[Fe(CN)_6]$ към 15 капки наситен разтвор на $FeCl_3$. Пастата леко се разбърква със стъклена пръчка и към нея се добавят 100

cm^3 дест. вода. Получава се син зол на $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. При това част от утайката остава неразтворена. Обяснете наблюдаваното явление.

Лабораторна работа № 41. Набъбване

Цел на работата: Изследване на влиянието на електролити върху степента на набъбване на желатин.

Принадлежности: шест тегловни стъкла; градуирана пипета; сух желатин; каучук; 1 М разтвори на K_2SO_4; CH_3COOK; KCl; KI; дест. вода; толуен; бензин.

Начин на работа: Във всяко предварително претеглено тегловно стъкло се поставя по 0,5 g желатин или същото количество каучук. Пробите се заливат с по 15 cm^3 от горните разтвори. След престой от 1 h - за каучук или 15 мин - за желатин излишният разтвор внимателно се отстранява от тегловните стъкла и последните, заедно с набъбналите вещества се претеглят отново.

Обработване на опитните данни: Данните се систематизират в следната таблица:

Измервани величини	Електролити					
	K_2SO_4	CH_3COOK	KCl	KI	H_2O	толуен / бензин
Тегло на желатина, G_1, g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Тегло на празните тегловни стъкла, G_2, g						
Тегло на тегловните стъкла след набъбването, G_3, g						
$G_4 = G_3 - G_2$						
Степен на набъбване K, % $K = (G_4 – G_1) . 100 / G_1$						

Електролитите се подреждат по степента на набъбващото им действие.

Лабораторна работа № 42. Зависимост на степента на набъбване от pH на разтвора

Цел на работата: Да се оцени влиянието на pH върху степента на набъбване на желатин

Принадлежности: 6 градуирани епруветки от 20 cm^3 със запушалки; 6 лабораторни епруветки; статив за 12 епруветки; 3 бюрети; наситнен сух желатин; 0,1 М разтвор на CH_3COOH; 0,1 М разтвор на CH_3COONa; pH-метър.

Начин на работа: В неградуираните епруветки се приготвят буферни разтвори, като се вземат указаните в таблицата по-долу количества от 0,1 М разтвор на CH_3COOH, 0,1 М разтвор на CH_3COONa и дест. вода.

Състав на разтвора	№ на епруветката					
Параметър	1	2	3	4	5	6
0,1 М CH_3COOH, cm^3	9	7	5	3	1	-
0,1 М CH_3COONa, cm^3	1	3	5	7	9	-
Дест. вода, cm^3	-	-	-	-	-	10
pH на разтвора						
Обем на желатина до набъбване V_o, cm^3						
Обем на желатина след набъбване V, cm^3						
Степен на набъбване, K %						

Измерва се pH на всеки от получените разтвори и се нанася в таблицата. В градуираните епруветки се насипва по 1 cm^3 добре хомогенизиран желатин на прах. Отбелязва се точно обемът V_o, cm^3 и се записва в таблицата по-горе. Наливат се приготвените буферни разтвори в епруветките с желатин със съответните номера. Съдържанието на епруветките периодично се разбърква чрез разклащането им. След 0.5 h контакт между разтвора и желатина се отчита обемът на желатина V, cm^3 и се записва в таблицата.

Обработване на опитните данин: Степента на набъбване К, % се изчислява по зависимостта:

$$К, \% = (V - V_o) .100 / V_o \qquad (176).$$

Прави се извод за влиянието на pH върху степента на набъбване на желатин.

9. 6. Получаване на лиофилни колоиди

9. 6. 1. Теоретични основи

Лиофилните колоиди са дисперсни системи, при които диспергираните частици (мицели или макромолекули) имат значително сродство към дисперсната среда. Тези колоиди се получават чрез спонтанно разтваряне и са термодинамично устойчиви. По отношение на кинетичните, оптичните и електрокинетичните си свойства са подобни на лиофобните колоиди. Основен представител на лиофилните колоиди са колоидните разтвори на повърхностно-активни вещества, наричани детергенти. Те имат големи хидрофобни радикали и полярни групи със сило изразена хидрофилност. Те се разтварят с получаване на молекулен разтвор до високи концентрации. Над определена концентрация, наречена критична концентрация на мицелообразуване (ККМ), образуват агрегати, наречени мицели, с колоидни размери. Установено е, че много от свойствата на мицелообразуващи ПАВ показват рязка промяна при критичната концентрация на мицелообразуване. Напр. специфичната електропроводност на разтворите на йоногенни детергенти расте линейно с нарастване на концентрацията на разтвора (до достигане на ККМ), поради увеличение на броя на токоносителите в единица обем. Над ККМ наклонът на кривата "ККМ / концентрация" рязко намалява, т. като поради значително по-големия си размер, мицелите имат по-малка подвижност. При определянето на ККМ не е необходимо да се изчислява специфичната електропроводност χ, по абсцисата може да се нанася електропроводността G. При КММ се наблюдава помътняване на разтвора, тъй като над тази концентрация разтворът разсейва светлината. При повишаване на концентрацията на детергента, повърхностното напрежение на разтвора намалява сравнително стръмно до достигане на ККМ. Над ККМ, внесеното в разтвора ПАВ не се адсорбира на фазовата граница и образува мицели. Следователно, при концентрация над ККМ повърхностното напрежение почти не зависи от концентрацията.

9. 6. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 43. Определяне на ККМ на натриев стеарат по електропроводността на разтвора му

Цел на работата: Да се определи на ККМ на натриев стеарат по електропроводността на разтвора му

Принадлежности: термостат; кондуктометър; 15 мерителни колби от 50 cm^3; пипети от 10 и 2 cm^3; мерителен цилиндър от 50 cm^3 или висока чашка; натриев олеат.

Начин на работа: Приготвят се 15 разтвора (по 50 cm^3) на натриев олеат с концентрации в интервала 10^{-5} – 10^{-2} mol/dm^3. Наливат се 30 cm^3 от най-разредения разтвор в съд (цилиндър или висока чашка), в който ще се мери електропроводността. Съдът се темперира (поне 7-8 min) при 25 ^oC,

след което се измерва електропроводността на разтвора с кондуктометър. Операцията се повтаря със следващия по реда на нарастване на концентрацията разтвор, до достигане на най-концентрирания.

Обработване на опитните данни: Построява се зависимостта G = f(C) и от абсцисата на чупката се определя ККМ.

9. 7. Грубодисперсни системи

9. 7. 1. Теоретични основи

Грубодисперсните (микрохетерогенни) системи са тези дисперсни системи, частиците на дисперсната фаза на които са по-големи от 10^{-7} m, т. е. техните частици са по-големи от тези на колоидните разтвори. Към тази група се числят суспензиите, емулсиите, пените, аерозолите, праховете както и порести твърди тела, сплави и др.

Суспензиите представляват системи, дисперсната фаза на които се състои от твърди частички, диспергирани в течна среда. Емулсиите са образувани от капчици течност, диспергирани в обема на друга течност. Двете течности не се смесват една с друга, т. като молекулите им имат различна полярност. Прието е фазата с полярните молекули да се означава с **В** (от вода), а фазата с неполярни молекули – с **М** (от масло). Съществуват два типа емулсии: а) М / В, т. е. "масло във вода" или емулсия от I род (права емулсия) и б) В / М, т. е. "вода в масло" - емулсия от II род (обратна емулсия). В зависимост от условията, двата типа емулсии могат да преминат от един в друг, т. е. дисперсната фаза да се превърне в дисперсна среда и обратно. В газови среди се образуват мъгла (дисперсна фаза капчици) и дим (дисперсна фаза твърди частички). Димът и мъглата се наричат аерозоли. Пените са дисперсни системи, при които десперсната фаза е газообразно вещество, а дисперсната среда е течност. При това обемът на газа превишава обема на течността. Пените се характеризират със следните свойства: а) устойчивост – показател, характеризиращ трайността на пяната. Измерва се с времето $\tau_{1/2}$, необходимо за самоволно намаление на половината от височината или обема на пенния стълб; б) кратност – изразява се чрез отношението между обема на пяната и обема на съдържащата се в нея течност; в) дисперсност – определя се от средния размер на газовите мехурчета, съдържащи се в пяната.

Най-важният общ признак на микрохетрогенните системи е пълната липса на Брауново движение, поради което всички те са седиментационно неустойчиви. Без вземане на специални защитни мерки, те бързо се разрушават, поради отделяне на дисперсната фаза от дисперсната среда. Дисперсната фаза на суспензиите се утаява. В зависимост от количеството и големината на частиците на дисперсната фаза, суспензиите имат различна устойчивост и мътност. Капчиците дисперсна фаза на емулсиите коалесцират. При пените също се наблюдава коалесценция.

Частиците на грубодисперсните системи придобиват агрегатна устойчивост само след прибавяне на трети компонент към тях – стабилизатор, йоните или молекулите, на който се адсорбират по повърхността на частицата, образувайки защитен адсорбционен филм, препятстващ процесите на коагулация и седиментация.

Емулсиите се стабилизират чрез добавяне в тях на вещества, наречени емулгатори, които препятстват слепването на частиците (т. е. коалесценцията им). Видът на прибавения емулгатор определя дали ще се стабилизира правата или обратната емулсия. Ако към системата се прибави емулгатор, чието стабилизиращо действие е по-силно спрямо дисперсната среда, ще се предизвика обръщане на фазите на емулсиите, т. е. дисперсната среда се диспергира и се превръща в дисперсна фаза, а капчиците на дисперсната фаза се сливат в непрекъсната дисперсна среда. Емулгаторите са вещества, разтворими в дисперсната среда или твърди вещества. Стабилизиращото им действие се обяснява с два различни механизма: а) образуване на д.е.с., поради адсорбцията на органични йони по повърхността на капките на дисперсната фаза на емулсии от тип М / В. Защитното действие на този слой е аналогично на това на д.е.с. на мицелите на колоидните разтвори; б) образуване на повърхността на капките на структуриран слой от

молекулите на емулгатора с висок структурен вискозитет и висока якост. Върху този слой може да се изгради и солватен слой от молекулите на дисперсната среда. И в двата случая коалесценцията се затруднява.

Пените се стабилизират чрез добавяне на ПАВ, наречено пенообразувател. Пенообразувателите образуват адсорбционен слой върху тънката ципа от течност, представляваща стената на мехурчето, с което препятстват слепването на газовите мехурчета. Пенообразувателите биват два вида: а) вещества, чиято пенообразуваща способноскт се свързва с промяна на повърхностното напрежение на течността, след образуването на адсорбционния слой - такива вещества са карбоновите киселини, сулфокиселините, амините, фенолите; б) повърхностно-активни полуколоиди (сапонини, сапуни, белтъци) – те образуват по повърхността на течната ципа структурирани адсорбционни слоеве с повишен структурен вискозитет и повишена здравина.

9. 7. 2. Опитна част

Лабораторна работа № 44. Пени

Цел на работата: Изучаване на някои свойства на пените.

Принадлежности: мерителни цилиндри от 100 cm^3 с шлифова запушалка – 4 броя; чаша от 200 cm^3; пипета от 2 cm^3; секундомер; пръстенче от медна тел; течен сапун; твърд NaCl; аналитична везна.

Начин на работа:

Опит 1. Определяне на стабилност на пяна

В мерителен цилиндър от 100 cm^3 с шлифова запушалка се поставят 10 cm^3 дест. вода, 1 cm^3 течен сапун. Сместа енергично се разклаща в продължение на 15-20 s. След прекратяване на разбъркването се включва секундомер и започва да се отчита намаляването на обема на пяната във времето. Опитът се повтаря няколкократно при разреждане на разтвора 2, 4 и 8 пъти.

Опит 2. Определяне на живота на пяна

Приготвят се същите разтвори, както при опит 1. Изследваният разтвор се налива в чаша и се разбърква. След това в него се потапя медно пръстенче. Изважда се и със секундомер се отчита времето от образуването на сапунената ципа на пръстенчето до разрушаването й. За всеки от приготвените разтвори се правят по 20-30 измервания на времето на живот на пяната, от които се пресмята средно-аритметичната му стойност.

Опит 3. Изследване на влиянието на концентрацията на прибавен към пяната електролит върху устойчивостта й

Работи се като в опит 1 (с 1 cm^3 течен сапун и 10 cm^3 дест. вода), като към разтвора се прибавя NaCl в различни количества, так че да се получат разтвори на NaCl със следните концентрации: 1.10^{-3}; 5.10^{-3}; 1.10^{-2}; 5.10^{-2}; 10^{-1} mol/dm^3.

Обработване на опитните данни: Строят се посочените по-долу графики и се правят съответните изводи за влиянието на различните фактори

а) Зависимост на максималния обем на образуваната пяна от концентрацията на пенообразувателя;

б) Изменение на обема (височината) *h* на пяната (cm^3) във времето (τ, min). От получените графични зависимости $h = f(\tau)$ се отчита стабилитета на пяната, като усреднен ъглов коефициент на прекараните допирателни (виж глава 1);

в) Зависимост на времето на живот на пяната от концентрацията на пенообразувателя (стабилизатора).

г) Зависимост на максималния обем на образуваната пяна от концентрацията на добавения електролит.

Лабораторна работа № 45. Емулсии

Цел на работата: Получаване на емулсии; запознаване с някои свойства на емулсиите.

Принадлежности: парафинирани и непарафинирани стъклени пластинки; микроскоп; статив с епруветки; 3 колбички за йодно число от 50 cm^3; чаша от 100 cm^3; водна баня; мерителна колба от 100 cm^3; 4 ерленмайерови колби от 100 cm^3; мерителни цилиндри от 5 и 100 cm^3; епруветки; бюрета; 2 % разтвор на натриев олеат; олио; разтвор от конго–червено; дест. вода; толуен; машинно масло; твърд сапун; ацетон;1 М разтвор на NaCl; 30 % и 0,03 М разтвор на $BaCl_2$; 0,001 М разтвор на $AlCl_3$.

Начин на работа:

Опит 1. Получаване на емулсии

В суха и чиста епруветка се наливат 5 cm^3 вода и се прибавят няколко капки олио. Разбърква се и се определя времето за разрушаване на емулсията (отделяне на дисперсната фаза от дисперсната среда), вследствие коалесценцията на капчиците на дисперсната фаза. Наново се разбърква и се определя времето за разрушаване. Аналогичен опит се прави с петрол и вода без емулгатор и с емулгатор – няколко стружки сапун.

Опит 2. Определяне на типа на емулсията

Разбърква се енергично смес от 2 cm^3 2 % разтвор на натриев олеат и 2 cm^3 олио, поставени в епруветка. Фазата и средата на получената емулсия се определят по няколко начина:

А. Боядисване с конго–червено. Взема се капка от емулсията и към нея се прибавя капка разтвор на конго–червено. Наблюдава се под микроскоп кое е оцветено: капчиците на дисперсната фаза или дисперсната среда. Забележка: багрилото оцветява натриевия олеат, но не и олиото.

Б. До капка от емулсията се поставя капка от натриевия олеат. Отбелязва се дали двете капки се сливат. Забележка: Емулсията се слива с дисперсната среда.

В. Чрез омокряне на парафинирано стъкло и непарафинирано стъкло. Поставя по една неголяма капка от емулсията върху двете стъкла. Наблюдава се състоянието на капката. Ако тя запази сферичната си форма върху парафина, емулсията е от типа М / В (дисперсната среда е вода). Ако капката запази сферичната си форма върху непарафинираното стъкло, емулсията е от типа В / М (дисперсната среда е масло.)

Опит 3. Получаване на стабилизирана емулсия и обръщане на типа й

В две колби за йодно число от 50 cm^3 се наливат по 10 cm^3 от неполярната течност (толуен). В първата колба се прибавят 10 cm^3 дест. вода, а във втората - 10 cm^3 2 % воден разтвор на натриев олеат. Колбичките се затварят плътно и се разклащат енергично около 3 min. Получените емулсии се сравняват по вид и устойчивост. Проверява се типът на емулсията по метода на напарафиненото стъкло. Половината от стабилизираната с олеат емулсия се прехвърля в чиста колбичка. При непрекъснато бъркане към нея се прибавя на капки около 0,5 cm^3 30 % разтвор на $BaCl_2$. Колбата се запушва и се разклаща около 3 min до получаване на устойчива емулсия. Определя се типът на новополучената емулсия.

Опит 4. Проверка на действието на правилото на Шулце - Харди при емулсии

Приготвя се разредена емулсия на машинно масло във вода чрез замяна на разтворителя, като се постъпва по следния начин: Първо се приготвя 1 % разтвор на машинно масло в ацетон – получава се истински разтвор. Към 60 cm^3 дест. вода се добавя на капки, при разбъркване, около 1 cm^3 от разтвора на маслото в ацетона. Получава се колоиден разтвор. По 10 cm^3 от колоидния разтвор се титруват съответно с 1 М разтвор на NaCl, 0,03 М разтвор на $BaCl_2$ и 0,001 М разтвор на $AlCl_3$.

Обработване на опитните данни: Анализират се експериментите. От направения анализ се определя дисперсната фаза и дисперсната среда на получените емулсии. Прави се извод за влиянието на емулгатора (опит 1) и стабилизатора (опит 3) върху стабилността на емулсиите. Резултатите, получени в опит 4 се обработват по начина, посочен в лабораторна работа № 33.

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. Балезин С., Практикум по физической и коллоидной химии, "Просвещение", Москва, 1980.
2. Дафинова Р., Радков Е., Пелова В., Григоров Л., Неорганична химия в упражнения и задачи, Университетско издателство “Св. Кл. Охридски”, София, 1991.
3. Демидов А. И. , Фирсова Е. Г., Тюрикова И. А., Практикум по физической химии: учебное пособие, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 2021.
4. Дулицкая Р., Фельдман Р., Практикум по физической и коллоидной химии, "Высшая школа", Москва, 1978.
5. Карапетянц М., Дракин С., ред., Практикум по общей и неорганической химии, "Высшая школа", Москва, 1964.
6. Каретников Г., Козырев Н., Кудряшов И., Старосенко Е., Хачатурян О., Практикум по физической химии, "Высшая школа", Москва, 1986.
7. Лавров И., ред., Практикум по коллоидной химии, "Высшая школа", Москва, 1983.
8. Михеева Е. В., Пикула Н. П., Физическая и коллоидная химия. Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения, Изд-во ТПУ, Томск, 2009.
9. Панайотова М., Парлапански М., Великов Б., Ръководство за упражнения по физикохимия и колоидна химия, МГУ "Св. Ив. Рилски", София, 2002.
10. Попов Т., Станчева П., Симеонова Т., Кръстев В., Попова Л., Ръководство за лабораторни упражнения по неорганична с физична и колоидна химия, "Наука и изкуство", София, 1985.
11. Рангелова Н., Чальовска Сл., Недялков М., Петров Й., Каишева М., Ръководство по физикохимия и колоидна химия, Университетско издателство “Св. Кл. Охридски”, София, 1997.
12. Соколова Е., Велева Ст., Вълчева Е., Гълъбова Ил., Лазарова Ем., Николов Ц., Аврамов Л., Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия, "Издателски център при Министерство на културата", София 1993.
13. Хорозова Е., Христоскова Ст., Семкова Р., Стоянова М., Димчева Н., Делчев В., Петров Д., Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия и колоидна химия, ПУ "Пайсий Хлендарски", 2017.
14. Цветанова А., Калчева С., Мачкова М., Попова А., Каназирски И., Практикум по физикохимия и колоидна химия, ХТМУ, София, 2005.
15. Atkins P. W., Concepts in physical chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1995.
16. Atkins P., de Paula J., Elements of Physical Chemistry, Fifth Edition, Oxford University Press, ISBN-10: 1–4292–1813–9, 2009.
17. Garland C. W., Nibler J. W., Shoemaker D. P., Experiments in physical chemistry, 8th ed., McGraw-Hill Companies, Inc, New York, NY 10020, 2009.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. ОБРАБОТВАНЕ И ПРЕДСТАВЯНЕ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИТЕ РЕЗУЛТАТИ 3
1.1. Грешки при измерванията 3
1. 2. Представяне на опитните резултати 4
2. ТЕРМОХИМИЯ 7
2.1. Теоретични основи 7
2.2. Опитна част 10
Лабораторна работа № 1. Топлина на разтваряне 10
Лабораторна работа № 2. Топлина на омокряне 10
Лабораторна работа № 3. Топлина на неутрализация 11
3. ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ 11
3.1. Теоретични основи 11
3. 2. Опитна част 13
Лабораторна работа № 4. Изследване на химично равновесие в хомогенна система 13
Лабораторна работа № 5. Изследване на влиянието на външни фактори върху химичното равновесие 15
4. ФАЗОВИ РАВНОВЕСИЯ 16
4.1. Теоретични основи 16
4.2. Опитна част 20
Лабораторна работа № 6. Бинерна система с прост евтектикум 20
Лабораторна работа № 7. Бинерна система с ограничена разтворимост 21
Лабораторна работа № 8. Определяне на коефициента на разпределение на йод между органичен и неорганичен разтворител 21
5. ХИМИЧНА КИНЕТИКА 22
5.1. Теоретични основи 22
5. 2. Опитна част 26
Лабораторна работа № 9. Изследване на влиянието на различни фактори върху скоростта на хомогенни химични реакции 26
Лабораторна работа № 10. Изследване кинетиката на реакцията на йодиране на ацетон 30
Лабораторна работа № 11. Изследване кинетиката на разлагане на водороден пероксид 31
Лабораторна работа № 12. Изследване кинетиката на разтваряне на трудноразтворими вещества 33
Лабораторна работа № 13. Изследване влиянието на площта на междуфазовата граница върху скоростта на реакциите в хетерогенни системи 35
6. РАЗТВОРИ 35
6.1. Разтвори на неелектролити 35
6.1.1. Теоретични основи 35
6.1.2. Опитна част 37
Лабораторна работа № 14. Определяне на моларната маса и коефициентите на активност на водни разтвори на нелетлив компонент по криоскопски метод 37
6.2. Разтвори на електролити 38
6.2.1. Теоретични основи 38
6.2.2. Опитна част 41
Лабораторна работа № 15. Изследване влиянието на различни фактори върху електропроводността на електролити 41
Лабораторна работа № 16. Определяне на подвижност на йони 43
Лабораторна работа № 17. Определяне на термодинамични параметри на процеса на 44

електролитна дисоциация на слаб електролит
7. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ 44
7.1. Теоретични основи 44
7.2. Опитна част 50
Лабораторна работа № 18. Построяване на галваничен елемент и определяне на ЕДН, опитното определяне на електроден потенциал 50
Лабораторна работа № 19. Провеждане на електролизен процес -на примера на никелиране 51
8. ПОВЪРХНОСТНИ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАТА МЕЖДУ ДВЕ ФАЗИ 52
8.1. Адсорбция върху твърд адсорбент 52
8.1.1. Теоретични основи 52
8.1.2. Опитна част 53
Лабораторна работа № 20. Адсорбция на оцетна киселина върху активен въглен 53
Лабораторна работа № 21. Изследване на фактори, влияещи върху ефективността на адсорбцията 54
Лабораторна работа № 22. Построяване на изотермата на адсорбция на оловни йони върху активен въглен 55
Лабораторна работа № 23. Изследване на адсорбция в динамични условия 56
8.2. Повърхностно напрежение 57
8.2.1. Теоретични основи 57
8. 2. 2. Опитна част 57
Лабораторна работа № 24. Определяне на повърхностното напрежение чрез измерване на налягането, необходимо за откъсване на въздушно мехурче от капиляра в течност 57
Лабораторна работа № 25. Измерване на повърхностното напрежение по сталагмометричен метод 59
8. 3. Повърхностна активност 60
8.3.1. Теоретични основи 60
8.3.2. Опитна част 61
Лабораторна работа № 26. Свойства на адсорбционния повърхностен слой от ПАВ върху вода 61
8.4. Омокряне и контактни ъгли 62
8.4.1. Теоретични основи 62
8.4.2. Опитна част 63
Лабораторна работа № 27. Хидрофилизация и хидрофобизация на метални повърхности 63
9. ДИСПЕРСНИ СИСТЕМИ 63
9.1. Получаване и пречистване на лиофобни колоиди 63
9.1.1. Теоретични основи 63
9.1.2. Опитна част 65
Лабораторна работа № 28. Получаване на колоидни разтвори чрез химична реакция и замяна на разтворителя 65
9.2. Електрични свойства на дисперсните системи 66
9.2.1. Теоретични основи 66
9.2.2. Опитна част 67
Лабораторна работа № 29. Скорост на електрофореза 67
Лабораторна работа № 30. Определяне знака на заряда на колоидната частица 67
Лабораторна работа № 31. Определяне на дзета потенциал. 68
9.3. Агрегатна устойчивост на дисперсните системи 68
9.3.1. Теоретични основи 68

9.3.2. Опитна част 70
Лабораторна работа № 32. Определяне на коагулационен праг 70
Лабораторна работа № 33. Правило на знака и валентността 70
Лабораторна работа № 34. Пречистване на вода чрез взаимна коагулация на золи 71
Лабораторна работа № 35. Получаване на золи при защитно действие на колоиди 71
9.4. Молекулно-кинетични свойства на дисперсните системи 72
9.4.1. Теоретични основи 72
9.4.2. Опитна част 74
Лабораторна работа № 36. Измерване на вискозитет с капилярен вискозиметър 74
Лабораторна работа № 37. Измерване на относителен вискозитет 75
9.5. Свойства на структурираните дисперсни системи 75
9.5.1. Теоретични основи 75
9.5.2. Опитна част 76
Лабораторна работа № 38. Влияние на температурата върху структурообразуването 76
Лабораторна работа № 39. Влияние на електролити върху структурообразуването 77
Лабораторна работа № 40. Изследване на пептизация 77
Лабораторна работа № 41. Набъбване 78
Лабораторна работа № 42. Зависимост на степента на набъбване от pH на разтвора 78
9.6. Получаване на лиофилни колоиди 79
9.6.1. Теоретични основи 79
9.6.2. Опитна част 79
Лабораторна работа № 43. Определяне на ККМ на натриев стеарат по електропроводността на разтвора му 79
9.7. Грубодисперсни системи 80
9.7.1. Теоретични основи 80
9.7.2. Опитна част 81
Лабораторна работа № 44. Пени 81
Лабораторна работа № 45. Емулсии 82
ЛИТЕРАТУРА 83
СЪДЪРЖАНИЕ 84

МИННО-ГЕОЛОЖКИ
УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ“

Отпечатано в Издателска къща „Св. Иван Рилски“
на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

mgu.bg