

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

О.П. Прошина, А.Н. Иванкин

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРАКТИКУМ**

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
университета в качестве практикума для студентов  
направления подготовки 18.03.01

Москва  
Издательство Московского государственного университета леса  
2016

УДК 546

П18

*Разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом ВО по направлению 18.03.01 на основе примерной программы дисциплины "Физическая химия"*

Рецензенты: доцент кафедры химии и биотехнологии  
лесного комплекса Жилин Ю.Н;  
профессор кафедры химической технологии  
древесины Кононов Г.Н.

Работа подготовлена на кафедре химии и биотехнологии

**Прошина, О.П.**

П18 Физическая химия. Практикум / О.П. Прошина, А.Н. Иванкин. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 40 с.

В учебно-методическом пособии представлены варианты лабораторных работ по физической химии, предназначенные для выполнения студентами технических специальностей.

Рекомендуется для студентов направления 180301 очной формы обучения МГУЛ.

УДК 546

П 18

*Учебное издание*

**Прошина** Ольга Петровна  
**Иванкин** Андрей Николаевич

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ**

*В авторской редакции*

*Компьютерный набор и верстка авторов*

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 год. Поз. доп.

Подписано в печать .03.2016 Формат 60x90/16 Бумага 80 г/м<sup>2</sup>  
Гарнитура "Таймс". Ризография. Усл. печ. л. 2,5. Тираж 100 экз. Заказ N

Издательство Московского государственного университета леса. 141005. Мытищи – 5,  
Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ

## Предисловие

Программа по учебной дисциплине «Физическая химия» предполагает выполнение студентами лабораторных работ.

Физическая химия рассматривает общие закономерности химических реакций и химической энергии. Практикум дает возможность познакомиться с тем, как на свойствах и поведении реальных веществ, проявляются теоретические положения физической химии. Работа в лаборатории знакомит студентов с методами и приемами, выполнение которых позволяет правильно поставить опыт и получить достоверные результаты.

Лабораторный практикум является неотъемлемой частью курса лекций, читаемых на 2 курсе. Система контроля предусматривает текущий (периодический) контроль за теоретической подготовкой студентов, за выполнением каждой лабораторной работы, проведением собственно экспериментов, выполнением необходимых расчетов в работе с оформлением результатов и формулировкой выводов по работе, а также защиту лабораторной работы со сдачей теоретического материала по изучаемому разделу.

В данное пособие включены избранные лабораторные работы по курсу физической химии для студентов направления подготовки – 18.03.01 «Химическая технология древесины». Для осуществления самостоятельной подготовки к защите лабораторных работ студенты, кроме указанной литературы, могут воспользоваться также электронной библиотекой, размещенной на сайте <http://www.chemport.ru> в разделе «библиотека – книги по физической химии». Представленные книги в электронном формате .djvu и .djv можно открывать и читать с помощью программы WinDjView-0.4.3.exe или более поздних версий.

## РАБОТА № 1

### Гидрофобизация древесины. Определение водопоглощения.

*Цель работы:* определение водопоглощения древесины разных пород из водной среды.

*Краткие теоретические положения.* Древесина является природным материалом растительного происхождения и содержит в своем составе лигнин, различные формы целлюлозы, минеральные соли и др. компоненты, наличие которых в древесной массе предопределяет её способность поглощать влагу до 50...100 % и более, в зависимости от условий.

Набухание древесины в воде приводит к увеличению товарной массы, вызывает нежелательные изменения геометрических размеров изделий из древесины, а также способствует биологическому разложению (гниению).

*Приборы, реактивы и материалы:* весы с точностью взвешивания  $\pm 0,001$  г, вода дистиллированная, стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup>, бумага фильтровальная. Образцы древесины, вырезанные на станке, размером 20x20x20 мм.

*Порядок выполнения работы. Эксперимент по водопоглощению.*

1. Получают от преподавателя 2–3 образца. Нумеруют образцы, затем взвешивают их на технических весах с точностью до 3-го знака после запятой. Масса сухого образца обозначается  $m_0$ . После первого погружения в воду масса образца обозначается  $m_1$ , и т.д.

Результат заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Изменение массы образцов при водопоглощении

№ образца	Масса образцов, г						
	$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
Образцы из натуральной древесины (указать породу древесины)							
1							
2							
3							

2. Помещают образцы в стакан с дистиллированной водой.
3. Образцы выдерживают в воде в течение 20 мин.
4. Вынимают образцы из стакана, если на них есть капли жидкости, то промокают их фильтровальной бумагой.
5. Взвешивают образцы на технических весах.
6. Повторяют опыт 5 – 6 раз.
7. Данные заносят в табл. 1.1.

#### *Расчетная часть*

1. Вычисляют значение коэффициента  $\omega$  – водопоглощения для каждого образца в каждом опыте по формуле 1.1:

$$\omega, \% = [(m_n - m_0) / m_0] 100. \quad (1.1)$$

2. Строят графики зависимости  $\omega = f(t)$  для каждого образца. График зависимости коэффициентов водопоглощения образцов древесины от времени выдержки.

*Отчет должен содержать:*

1. Краткое изложение теоретических основ работы, заполненную таблицу 1.1.
2. Расчеты значений коэффициентов водопоглощения для образцов в каждом опыте.
3. Графики зависимости коэффициентов водопоглощения ( $\omega$ ) от времени выдержки. Необходимо сделать вывод о проделанной работе.

### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Привести примеры, где на практике приходится сталкиваться с проблемами водопоглощения.
2. Что такое коэффициент водопоглощения?

## РАБОТА № 2

### Определение влагопоглощения древесины

*Цель работы:* определение влагопоглощения древесины разных пород из воздушной среды.

*Краткие теоретические положения.* Древесина является природным материалом растительного происхождения и содержит в своем составе лигнин, различные формы целлюлозы, минеральные соли и др. компоненты, наличие которых в древесной массе предопределяет её способность поглощать влагу до 50...100 % и более, в зависимости от условий.

*Эксперимент по влагопоглощению*

1. Нумеруют образцы, затем взвешивают их на технических весах с точностью до 3-его знака после запятой. Масса сухого образца обозначается  $m_0$ . После проведения первого опыта масса образца обозначается  $m_1$ , и т.д. Результаты измерения массы образцов заносят в табл. 2.2.

2. Образцы помещают на решетку эксикатора, на дне эксикатора находится дистиллированная вода.

3. Образцы выдерживают во влажной воздушной среде эксикатора в течение 20 мин.

Таблица 2.2 – Изменение массы образцов при влагопоглощении

№ образца	Масса образцов, г						
	$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$
Образцы из натуральной древесины (указать породу древесины)							
1							
2							
3							

$m_0$  – начальная масса образцов,  $m_n$ ;  $m_1 \dots m_6$  – массы образцов в опытах.

4. Образцы вынимают из эксикатора и взвешивают на технических весах.

5. Опыты с этими образцами повторяют 5 – 6 раз. Общее время выдержки определяется количеством проведенных опытов.

6. Данные заносят в табл. 2.2.

*Расчетная часть*

1. Вычисляют значение коэффициента влагопоглощения ( $\omega$ ) для каждого опыта по формуле 2.1:

$$\omega, \% = [(m_n - m_o) / m_o] 100. \quad (2.1)$$

2. Строят графики зависимости  $\omega = f(t)$  для каждого образца по влагопоглощению от времени выдержки.

*Отчет должен содержать:*

1. Краткое изложение теоретических основ работы, заполненную таблицу 2.2.

2. Расчеты значений коэффициентов влагопоглощения для образцов в каждом опыте.

3. График зависимости коэффициентов влагопоглощения  $\omega$  от времени выдержки. Необходимо сделать вывод из проделанной работы.

### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Что сильнее набухает в воде – древесина, пластмассы или металлы, почему?

2. Понятия гидрофильности и гидрофобности. Какие химические структуры обуславливают их проявление.

3. При какой температуре влагопоглощение больше: при комнатной температуре или зимой при уличной температуре и почему?

## **РАБОТА № 3**

### **Определение коэффициента распределения**

*Цель работы:* определение коэффициента распределения йода ( $I_2$ ) между водой и четыреххлористым углеродом ( $CCl_4$ ) в смеси.

*Краткие теоретические положения.* Если к системе, состоящей из двух практически не смешивающихся друг с другом жидкостей, добавить третье вещество, то после установления равновесия оно будет находиться в обоих жидких слоях в строго определенном и постоянном соотношении при данной температуре

Эта закономерность получила название закона распределения. Если растворенное вещество в обеих жидкостях имеет одинаковую молярную массу (т.е. не происходит ни ассоциации, ни диссоциации его молекул), то закон распределения запишется в виде уравнения:

$$K = \alpha_i^I / \alpha_i^{II},$$

где:  $\alpha_i^I$  – активность растворенного (i-ro) вещества в жидкости I;

$\alpha_i^{II}$  – активность растворенного (i-ro) вещества в жидкости II;

$K$  – коэффициент распределения, который зависит от температуры.

Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать молярные концентрации:

$$K = c_i^I / c_i^{II},$$

В случаях, когда растворенное вещество может подвергаться ассоциации или диссоциации, применяется уравнение Шилова:

$$K = c_i^I / (c_i^{II})^n,$$

где:  $n$  – эмпирический показатель, который не зависит от концентрации и характеризуется свойствами данных трех компонентов.

Условно в числитель ставят концентрацию в верхнем слое, а в знаменатель – в нижнем и в степень  $n$  возводят знаменатель.

Закон распределения и значение коэффициента распределения широко используются для решения задач, связанных с экстракцией.

*Реактивы:* 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (тиосульфат натрия), 0,001 моль/дм<sup>3</sup> раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 %-ный раствор заваренного крахмала, 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор I<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>.

*Посуда:* 2 колбы с притертыми пробками на 200 см<sup>3</sup> – 4 шт., делительная воронка на 130 – 150 см<sup>3</sup>, электромагнитная мешалка, делительная воронка для разделения слоев на 150 см<sup>3</sup>; бюретка для титрования 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (органического слоя), бюретка для титрования 0,001 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (водного слоя); конические колбы для титрования – 2 шт., пипетки на 25 см<sup>3</sup> и 2 см<sup>3</sup>; цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

*Порядок выполнения работы.*

1. По заданию преподавателя готовят раствор (в соответствии с табл. 3.1.) в колбе с притертой пробкой вместимостью 200 см<sup>3</sup>.

2. Колбу с закрытой пробкой помещают на электромагнитную мешалку, предварительно опустив в нее якорь (металлический цилиндр размером 10–15 мм, запаянный в пластиковый футляр).

3. Поворачивая ручку изменения скорости вращения, подбирают режим, при котором наблюдается достаточно интенсивное стабильное перемешивание раствора.

Таблица 3.1 – Приготовление рабочих растворов

Номер смеси	Объем раствора йода в CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup>	Объем CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup>	Объем воды, см <sup>3</sup>
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

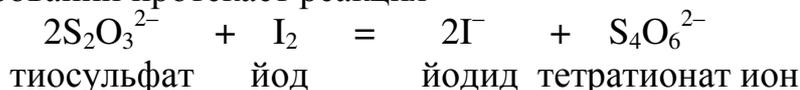
4. Перемешивание проводят в течение 30 – 40 мин.

5. Колбу оставляют в покое на 5 мин до расслоения жидкостей.

6. Осторожно переливают раствор в делительную воронку, и через 15 мин отделяют водный и неводный слои, помещая их в предварительно подготовленные 2 сухие колбы на 100 мл с притертыми пробками.

7. Каждый из растворов (водный и неводный) можно считать равновесными, концентрации йода в них определяют титрованием.

При титровании протекает реакция



Вода добавляется в пробу для титрования в связи с тем, что тиосульфатом натрия можно титровать только водный раствор. В процессе титрования колбочку все время встряхивают, чтобы йод постепенно экстрагировался в водный слой.

*Порядок выполнения титрования неводного слоя*

1. В колбу для титрования помещают 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, отбирают пипеткой с помощью груши 2 см<sup>3</sup> пробы, добавляют 5 капель раствора крахмала.

2. Медленно титруют приготовленный раствор 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как необходимо время для экстракции йода из органического слоя.

3. Титрование продолжают до момента обесцвечивания водного слоя, при условии полной экстракции йода из органического слоя в водный слой.

Раствор титруют три раза и берут средний результат.

Таблица 3.2 – Результаты титрования

№ смеси	Количество 0,001 моль/дм <sup>3</sup> раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , израсходованного на титрование <i>водного</i> слоя, см <sup>3</sup>			СI <sub>2</sub> в водном слое	Количество 0,05 моль/дм <sup>3</sup> раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , израсходованного на титрование <i>неводного</i> слоя			СI <sub>2</sub> в неводном слое	K = c <sub>i</sub> <sup>I</sup> / c <sub>i</sub> <sup>II</sup>
	1 титрование	2 титрование	3 титрование		1 титрование	2 титрование	3 титрование		

*Титрование водного слоя.*

1. В колбу для титрования помещают 25 см<sup>3</sup> водного слоя, добавляют 5 капель крахмала и титруют 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до исчезновения синей окраски.

2. Проводят анализ с тремя пробами раствора и берут средний результат.

*Расчетная часть*

Концентрацию йода ( $C_{I_2} = C_{сл}$ ) в водном и неводном слоях рассчитывают по формуле 3.2:

$$C_{сл} \cdot V_{сл} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}, \quad C_{сл} = (C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}) / V_{сл}, \quad (3.2)$$

где:  $C_{Na_2S_2O_3}$  – концентрация раствора тиосульфата натрия;

$V_{Na_2S_2O_3}$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование;

$V_{сл}$  – объем слоя, взятого на титрование (в случае титрования неводного слоя добавленную воду не учитывают);

$K = c_i^I / c_i^{II}$ ,  $c_i^I$  и  $c_i^{II}$  – концентрации йода в соответствующих слоях.

Результаты эксперимента заносят в табл. 3.2.

*Отчет должен содержать:* краткое изложение теоретических основ работы, таблицы 2.1 и 2.2, схему реакции, расчеты результатов титрования водного и неводного слоев. Расчет ошибки титрования. В выводах из проделанной работы, указать рассчитанный коэффициент при температуре эксперимента.

**Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. В каких случаях число составных частей жидкой системы и число независимых компонентов в ней не совпадают?
2. Изобразите диаграмму состояния воды.
3. Что такое титрование, указать размерность титра.
4. Какие бывают погрешности титрования?

**РАБОТА № 4****Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе**

*Цель работы:* в данной работе следует ознакомиться с основными свойствами обратимых реакций и с одним из методов исследования химического равновесия на примере реакции:



*Приборы и реактивы:* 2 конические колбы с притертыми пробками объемом 100 см<sup>3</sup>, 8 конических колб для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>, термостат с термометром на 0 – 100°С, 2 пипетки на 10 см<sup>3</sup>, секундомер, бюретки на 20 см<sup>3</sup>; титрованный раствор гипосульфита Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с концентрацией 0,015 М, 1%-ный раствор, заваренного при 100°С крахмала, 0,03 М раствор (4,87 г/дм<sup>3</sup>) FeCl<sub>3</sub>, 0,03 М раствор (4,98 г/дм<sup>3</sup>) йодида калия KI, маркер по стеклу. 2 цилиндра на 100 см<sup>3</sup>, вода дистиллированная, лед.

*Порядок выполнения работы.*

1. По заданию преподавателя устанавливают температуру на задатчике термостата.

2. По заданию преподавателя в двух сухих колбах вместимостью 100 мл с притертыми пробками готовят растворы, согласно табл. 4.1. Пронумеровав колбы, наливают в них с использованием пипетки следующие количества растворов точной концентрации (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Растворы для проведения опытов

Раствор	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
0,03 М FeCl <sub>3</sub> , мл	50	–	55	–
0,03 М KI, мл	–	50	–	45

3. Готовят для титрования восемь конических колб на 100 мл. В каждую колбу наливают по 35 – 50 мл дистиллированной воды и ставят их для охлаждения на лед.

4. Колбы 1 и 2 или 3 и 4 (в зависимости от задания) плотно закрывают пробками и устанавливают в термостат.

5. Через 10 мин термостатирования сливают вместе содержимое обеих колб в одну из них. Момент сливания растворов отмечают по часам.

6. Через 20 мин от момента смешивания, не вынимая колбу из термостата, отбирают пипеткой 10 мл раствора и переносят содержимое пипетки в охлажденную на льду колбу для титрования.

7. Временем отбора пробы считают момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования.

8. Время отбора пробы отмечают с точностью до 1 мин. Сразу после сливания выделившийся йод оттитровывают 0,015 М раствором гипосульфита натрия.

9. Раствор гипосульфита прибавляют до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и титруют раствором гипосульфита до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы споласкивают исследуемым раствором.

10. Через 10 мин после отбора первой пробы из колбы берут снова 10 мл раствора и титруют гипосульфитом.

11. Затем еще через 10 мин отбирают третью пробу и т.д. Одинаковое число миллилитров гипосульфита, израсходованное на титрование йода в двух последовательно взятых пробах, указывает на достижение равновесия в реакции.

#### *Расчетная часть*

Построить график изменения концентрации тиосульфата в зависимости от времени протекания реакции.

Определить равновесную концентрацию.

Провести расчет концентрации компонентов по формулам.

1. Концентрация йода  $C_{I_2}$  в состоянии равновесия будет:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_8} \cdot \frac{1}{2} \cdot V_1 / V_2,$$

где:  $C_{Na_2S_2O_8}$  – молярная концентрация раствора гипосульфита;

$V_1$  – объем раствора гипосульфита, израсходованного на титрование йода в момент равновесия, мл;

$V_2$  – объем пробы раствора, мл.

2. Концентрация ионов  $Fe^{2+}$  по закону эквивалентов будет равна удвоенной концентрации йода, так как по уравнению реакции образуется одна молекула йода и два иона  $Fe^{2+}$ , следовательно,  $C(Fe^{2+}) = 2 C_{I_2}$ .

3. Концентрация  $Fe^{3+}$  при равновесии равна разности начальной концентрации ионов  $Fe^{3+}$  и равновесной концентрации, так как из уравнения реакции прирост концентрации  $Fe^{2+}$  равен убыли концентрации  $Fe^{3+}$ ,

$$C(Fe^{3+}) = C(FeCl_3) - C(Fe^{2+}),$$

или

$$C(Fe^{3+}) = C(FeCl_3) - 2 C_{I_2}.$$

Содержание  $FeCl_3$  вычисляется из концентрации исходного раствора и степени разбавления его при смешивании растворов

$$C(FeCl_3) = C^0(FeCl_3) - [a / (a + b)],$$

где  $C^0(FeCl_3)$  – начальная концентрация раствора  $FeCl_3$ ,  $a$  и  $b$  – количества растворов  $FeCl_3$  и  $KI$ , соответственно взятых для проведения реакции.

Таблица 4.2 – Экспериментальные данные

Колба 1			Колба 2		Вещество	Колба	Колба	Колба	Колба
Номер пробы	Время отбора пробы	Количество гипосульфита, израсходованного на титрование, мл	Время отбора пробы	Количество гипосульфита, израсходованного на титрование, мл		1/1	1/2	2/1	2/2
					Начальная концентрация при $t_1$	Равновесная концентрация при $t_2$	Начальная концентрация при $t_1$	Начальная концентрация при $t_2$	
1									
2									
3									

4. Концентрация иона  $I^-$  вычисляется по уравнениям:

$$C(I^-) = C^0(KI) - a C_{I_2},$$

$$C(KI) = C^0(KI) [b / (a + b)],$$

где  $C^0(KI)$  – концентрация исходного раствора, моль/л.

В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре.

Расчет  $K_c$  проводят отдельно для двух взятых растворов (1 и 2, 3 и 4) при различных температурах. Экспериментальные данные записывают в табл. 4.2.

*Задание к лабораторной работе.*

1. Записать выражение для константы равновесия  $K_c$  по закону действующих масс для данной реакции.
2. Рассчитать константу равновесия по равновесным концентрациям.
3. На основании экспериментальных данных рассчитать для исследуемой реакции среднюю константу равновесия при двух температурах, средний тепловой эффект  $\Delta H$ .

*Отчет должен содержать:*

1. Краткое изложение теоретических основ работы, табл. 4.2; схему реакции.
2. Расчеты для исследуемой реакции.
3. Константы равновесия при двух температурах.
4. Средний тепловой эффект  $\Delta H$ , вывод о проделанной работе.

#### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

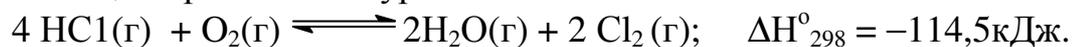
1. Какие реакции называются обратимыми?
2. Охарактеризуйте состояние химического равновесия. Написать выражение константы равновесия для гомогенной реакции.
3. Как связаны константы химического равновесия, выраженные через концентрации и парциальные давления веществ?
4. Как отличаются численные значения  $K_c$  и  $K_p$  при температуре 300К следующих газовых реакций:



5. В каком направлении произойдет смещение равновесия в системе, состоящей из газообразных водорода и воды и кристаллических железа и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

- а) при увеличении концентрации водорода;
- б) при уменьшении концентрации паров воды?

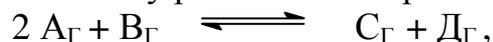
6. Реакция протекает по уравнению



В какую сторону сместится равновесие:

- а) при увеличении давления;
- б) при увеличении температуры?

7. Вычислите константу равновесия обратимой реакции



если известно, что в начале реакции система содержала 60 моль вещества А и 40 моль вещества В, а к моменту равновесия прореагировало 10 моль вещества В. Ответ:  $K_c \approx 0,02$ .

## РАБОТА № 5

### Изучение кристаллизации бинарных смесей

*Цель работы* – ознакомление с методами термического анализа, определение температур кристаллизации смесей различного состава и построение на основе опытных данных диаграммы плавкости бинарных смесей.

*Краткие теоретические положения.* Органические вещества обладают сравнительно низкими температурами плавления. Поскольку такие вещества относятся к разряду легкоплавких веществ, термический анализ можно осуществлять при помощи обыкновенного химического термометра.

*Приборы и реактивы:* 6 пробирок с чистыми веществами и со смесями, закрытые пробками, в которые вставлены термометры, электрическая плитка и песчаная баня, штатив с шестью широкими пробирками, обеспечивающими воздушное охлаждение, перчатки хлопчатобумажные, держатель пробирок.

*Порядок выполнения работы.*

В работе используют чистые вещества или их смеси разного состава. Конкретное задание выдает преподаватель. В качестве примера можно рассмотреть исследование системы дифениламин (А) – бензойная кислота (Б). Состав смесей веществ А – Б представлен в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Масса веществ А и Б в смеси, взятых для термических испытаний

№ пробирки	Масса вещества, г	
	А	Б
1	10	0
2	8	2
3	6	4
4	4	6
5	2	8
6	0	10

Температура плавления чистого дифениламина  $C_{12}H_{11}N$  равна  $52,5^{\circ}C$ . Температура плавления бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$  составляет  $121^{\circ}C$ .

Масса каждой смеси равна 10 г. В пробирках под номерами 1 и 6 находятся чистые вещества. Пробирки закрыты пробками, в отверстия которых вставлены ртутные термометры со шкалой, позволяющей определять температуру плавления используемых веществ.

*Экспериментальная часть.*

1. Пробирку помещают в песчаную баню, нагретую до  $80^{\circ}C$ . Осторожно нагревают пробирку с веществом до полного расплавления содержимого и немного его перегревают.

2. После того как содержимое пробирки полностью расплавится, осторожно удерживая пробирку за верхнюю часть, переносят её в широкий стакан, на дне которого находится небольшой слой песка.

3. Наблюдают за изменением температуры, отмечая её в журнале каждые 30 секунд. Данные заносят в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Кривые охлаждения чистых веществ и смесей

Пробирка № 1		Пробирка № 2	
Время	Температура	Время	Температура

При проведении наблюдений за изменениями температуры необходимо отметить температуру появления первых кристаллов. Для чистых веществ наблюдение за изменением температуры прекращают после ее остановки (плавление в точке), для смесей наблюдение прекращают вслед за отвердеванием эвтектики.

4. Для чистых веществ наблюдения ведут до кристаллизации вещества. Для смесей проводят исследования температур кристаллизации до эвтектической температуры.

На основании полученных данных необходимо построить кривые охлаждения на миллиметровой бумаге формата А4 в координатах: температура – время (масштаб 1 мм – 1 градус).

*Построение диаграмм плавкости.*

1. По кривым охлаждения определяют:

- а) температуру начала кристаллизации,
- б) температуру эвтектики.

2. Рассчитывают состав смесей в массовых и мольных процентах:

$$\omega (A) = \frac{m (A)}{m (A) + m (B)} \quad \omega (B) = \frac{m (B)}{m (A) + m (B)}$$

$$N (A) = \frac{n (A)}{n (A) + n (B)} \quad N (B) = \frac{n (B)}{n (A) + n (B)}$$

где:  $m (A)$  – масса вещества А, г;  $m (B)$  – масса вещества Б, г;  $n$  – количество вещества, моль;  $\omega$  – массовая доля;  $N$  – мольная доля.

3. Строят диаграмму плавкости в координатах температура – состав.

*Отчет должен содержать:*

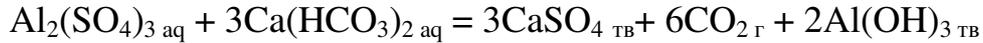
1. Таблицу 5.1.
2. Кривые охлаждения смесей.
3. Расчет составов смесей в массовых и мольных процентах; диаграмму плавкости.

### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Приведите примеры двухкомпонентных систем, состоящие из одной, двух, трех и четырех фаз.

2. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе?

3. В процессе водоочистки большую роль играет коагуляция коллоидных примесей, при этом протекает реакция:



Определить фазовый состав и степень свободы системы.

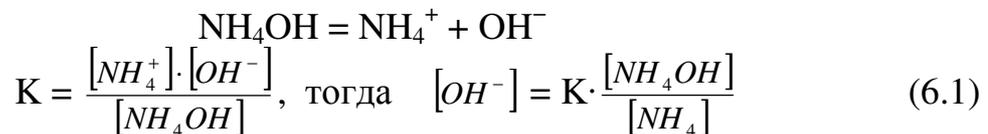
## РАБОТА № 6

### Приготовление буферных растворов

*Цель работы:* заключается в приобретении навыков расчета и приготовления буферных растворов.

Получить очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением рН путем разбавления сильных кислот или оснований невозможно, так как незначительные количества  $\text{CO}_2$  из воздуха, щелочей из стекла или загрязнений в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию таких растворов. Тем не менее, в лабораторной практике часто требуется иметь раствор с вполне определенным устойчивым значением рН. Такие растворы готовят смешиванием слабых кислот или слабых оснований с их солями.

Одним из наиболее популярных буферных растворов является аммонийный буферный раствор. Равновесие в этом растворе можно представить схемой:



Аммиачный буферный раствор содержит гидроксид аммония и хлорид аммония. При введении в раствор хорошо диссоциирующего хлорида аммония диссоциация гидроксида аммония подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  становится почти равной общей концентрации щелочи, а концентрация  $\text{NH}_4^+$  – общей концентрацией соли.

Из уравнения 6.1. следует, что

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{\text{гидроксид}}{\text{соль}},$$

Известно, что константа диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$   $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , подставив это значение в формулу, после логарифмирования получим уравнение, которое можно использовать для расчета рН:

$$\text{pH} = 9,25 + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}. \quad (6.2)$$

Так как  $K$  постоянная величина, то концентрация водородных ионов и ионов  $\text{OH}^-$  в таком растворе будет определяться отношением концентрации основания и соли. Разбавление этого раствора практически не изменит

его рН. Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на рН такого раствора, так как они свяжутся ионами  $\text{OH}^-$ . Почти не изменится рН, и при добавлении щелочи, так как введенные ионы  $\text{OH}^-$  свяжутся с избытком катионов в недиссоциирующие молекулы слабого основания.

*Приборы и реактивы:* мерные колбы объемом 1 л, пипетки объемом 25, 50, 100 мл, соль хлорид аммония, 25 % раствор гидроксида аммония.

*Порядок выполнения работы.*

Расчет рН, проводится по формуле 6.2. Для приготовления буферных смесей используются растворы хлорида аммония и гидроксида аммония с концентрацией  $C_m = 2$ .

1. Для приготовления растворов использовать мерную колбу объемом 1 литр.
2. Пронумеровать колбы, воспользовавшись маркером для стекла.
3. Для приготовления 1 литра буферного раствора с заданным значением рН необходимо воспользоваться данными табл. 6.1, в которой приведены значения рН и объемы растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  с молярной концентрацией  $C_m = 2$ .

Таблица 6.1 – Значения рН и объемы растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  с молярной концентрацией  $C_m = 2$

№	рН растворов	V( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 2М, мл	V( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 2М, мл
1	8,25	500	50
2	8,55	250	50
3	8,65	200	50
4	8,95	100	50
5	9,25	50	50
6	9,43	50	75
7	9,55	50	100
8	9,65	50	125
9	9,95	50	250

3. Объем смеси растворов довести до 1 литра, для этого добавить дистиллированную воду до колбы.

*Отчет должен содержать:*

1. Краткое теоретическое описание понятия буферный раствор.
2. Формулы констант диссоциации гидроксида аммония, рН буферного раствора.
3. Расчет рН буферных растворов на основе гидроксида аммония и соли хлорида аммония.

#### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Что характеризует водородный показатель рН?
2. Как связаны степень диссоциации и константа диссоциации слабой кислоты и слабого основания.

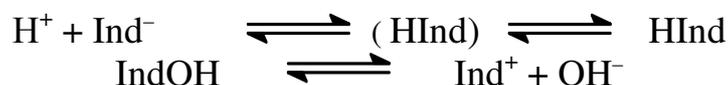
3. Как влияет добавление одноименных ионов и постороннего электролита на степень диссоциации и слабой кислоты и слабого основания?
4. Какие растворы называют буферными?
5. Что такое буферная емкость?

## РАБОТА № 7

### Определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора

*Цель данной работы:* заключается в применении метода спектрофотометрии для определения константы диссоциации индикатора.

*Краткие теоретические положения.* Кислотно-основными индикаторами называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Кислотно-основными индикаторами (Ind) обычно являются органические красители, проявляющие или слабокислотные свойства



Из этих уравнений видно, что равновесие диссоциации зависит от pH раствора.

Индикаторы бывают двухцветными и одноцветными. У двухцветных индикаторов недиссоциированные молекулы (HInd или IndOH) и органические ионы (Ind<sup>+</sup> или Ind<sup>-</sup>) обладают разными окрасками. Примером двухцветных индикаторов является метилоранж, имеющий красную окраску в кислой среде, где он находится в виде HInd и желтую – в щелочной среде, когда он присутствует в форме Ind<sup>-</sup>.

У одноцветных индикаторов окраской обладают или недиссоциированные молекулы или органические ионы. Примером одноцветных индикаторов может служить фенолфталеин, бесцветный в кислой среде и обладающий красно-малиновой окраской в щелочной среде.

Настоящая работа посвящена определению константы диссоциации фенолфталеина, у которого окраской обладает анион Ind<sup>-</sup>.

Рассмотрим константу диссоциации индикатора  $K_{a, \text{инд}}$ , выраженную через активности. Если индикатор является слабой кислотой, то:

$$K_{a, \text{инд}} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-}) / a_{\text{HInd}}, \quad (7.1)$$

где  $a_{\text{Ind}^-}$  и  $a_{\text{HInd}}$  – активности анионов и недиссоциированных молекул,

$$K_{a, \text{инд}} = [a_{\text{H}^+}] \cdot [\text{Ind}^-] \cdot [f_{\text{Ind}^-}] / [\text{HInd}] \cdot [f_{\text{HInd}}], \quad (7.2)$$

где  $[\text{Ind}^-]$ ,  $[\text{HInd}]$  – концентрация анионов и недиссоциированных молекул;  $f_{\text{Ind}^-}$  и  $f_{\text{HInd}}$  – соответствующие коэффициенты активности.

Для разбавленных растворов коэффициент активности недиссоциированных молекул можно принять равным единице, а  $a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+]$ . Тогда

$$K_{a, \text{инд}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-] / [\text{HInd}] \cdot [f_{\text{Ind}^-}] = K_{\text{Ind}} \cdot [f_{\text{Ind}^-}], \quad (7.3)$$

где  $K_{\text{Ind}}$  – константа диссоциации индикатора, выраженная через концентрации.

Из уравнения (7.3) следует, что

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Ind}} \cdot [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \quad (7.4)$$

Это уравнение показывает, что соотношение между концентрациями недиссоциированной и диссоциированной частей индикатора, а значит, окраска раствора, определяется активностью ионов водорода.

После логарифмирования (7.4) получим

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_{\text{Ind}} + \lg \{ [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \} \quad (7.5)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \lg \{ [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \} \quad (7.6)$$

Обозначим степень диссоциации индикатора при данном pH через  $\alpha$ . Тогда  $[\text{Ind}] = c \cdot \alpha$ , а  $[\text{HInd}] = (1 - \alpha) \cdot c$ ,

где  $c$  – общая начальная концентрация индикатора.

Тогда уравнение (7.6) примет вид

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \lg \{ (1 - \alpha) / \alpha \} . \quad (7.7)$$

Таким образом, определение  $K_{\text{Ind}}$  сводится к нахождению степени диссоциации индикатора в растворе с известным pH, где индикатор обладает характерной окраской. Для этого можно применить спектрофотометрический метод.

Предположим, что имеется серия буферных растворов с возрастающими значениями pH. Добавим в эти растворы одинаковые количества индикатора. Отношением

$$\{ [\text{HInd}] / [\text{Ind}^-] \} = \{ (1 - \alpha) / \alpha \} \quad (7.8)$$

определяется pH раствора.

Поскольку у фенолфталеина окраской обладает анион  $\text{Ind}^-$ , оптическая плотность  $D_i$  каждого раствора будет пропорциональна концентрации аниона  $\text{Ind}^-$ .

Так как концентрация индикатора очень мала ( $\sim 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>), здесь применим закон Ламберта-Бера-Бугера, поэтому

$$A_i = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]. \quad (7.9)$$

Равновесие реакции диссоциации ( $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ ) с возрастанием pH смещается вправо, и при некотором значении pH происходит полная диссоциация индикатора. Для раствора с таким pH концентрация  $\text{Ind}^-$  будет равна исходной концентрации индикатора  $[\text{HInd}]_{\text{исход}}$ , а оптическая плотность будет предельной.

$$A_{\text{пред}} = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]_{\text{пред}} = k_\lambda \cdot d \cdot [\text{Ind}^-]_{\text{исход}} \quad (7.10)$$

Так как степень диссоциации  $\alpha$  индикатора есть доля продиссоциировавших молекул индикатора при данном pH раствора от общего исходного числа, то получаем

$$\alpha_i = [\text{Ind}^-]_i / [\text{Ind}^-]_{\text{исход}} = [A_i / k_\lambda \cdot d] / [A_{\text{пред}} / k_\lambda \cdot d] = A_i / A_{\text{пред}}. \quad (7.11)$$

Таким образом, для каждого раствора может быть подсчитана степень диссоциации индикатора, а затем по уравнению (7.7) константа диссоциации.

*Приборы и реактивы:* спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, набор кювет; 12 стаканов вместимостью 50 см<sup>3</sup>, пипетка на 1 см<sup>3</sup>, 2 пипетки на 20 см<sup>3</sup>; 10 буферных растворов с рН от 8,0 до 10,0; 1% спиртовый раствор фенолфталеина; растворы КОН с концентрацией 0,01 и 0,001 моль/дм<sup>3</sup>.

*Порядок выполнения работы. Приготовление растворов.*

В работе используются буферные растворы с интервалом рН от 8,0 до 10,0 и щелочные растворы NaOH с концентрацией 0,001М и 0,01М. Концентрации растворов и значения рН приведены в табл. 7.1.

1. Нумеруют стаканчики от №1 до №11. Для проведения эксперимента используют стаканчики объемом 50 мл.

2. Сначала в стаканчики № 1 и 2 помещают по 20 мл растворов КОН с концентрацией 0,01 и 0,001 моль/дм<sup>3</sup>, используя пипетки 20 мл.

3. Аналогично в стаканчики №№ 3–11 с помощью пипеток наливают по 20 см<sup>3</sup> буферных растворов.

4. В каждый раствор пипеткой вводят 0,25 см<sup>3</sup> фенолфталеина.

5. Растворы оставляют в течение 15 – 20 мин для установления равновесия.

*Снятие спектров поглощения.*

1. Для одной из смесей среднего состава снимают спектр поглощения в интервале от 400 до 600 мкм через 20 мкм. Находят длину волны  $\lambda_{\max}$ , которой соответствует наибольшая оптическая плотность.

2. Для каждого раствора определяют оптическую плотность  $A_i$  при длине волны  $\lambda_{\max}$ . Определение повторяют 3 – 4 раза и берут среднее значение.

3. Строят график зависимости оптической плотности  $A_i$  от рН раствора и находят  $A_{\text{пред}}$  при  $\lambda_{\max} = \dots$

Таблица 7.1 – Спектр поглощения раствора с рН = ...

$\lambda$ , мкм	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
A											

*Расчетная часть.*

4. По уравнению (7.11) рассчитывают степень диссоциации индикатора в растворах с различными значениями рН.

По формуле (7.7) вычисляют константу диссоциации индикатора.

Экспериментальные данные вносят в табл. 7.2.

*Отчет должен содержать:*

график в координатах  $A_i$  – рН раствора, значение  $A_{\text{пред}}$ , таблицу 7.2, расчет степени диссоциации и константы диссоциации индикатора, вывод о проделанной работе.

Таблица 7.2 – Данные для расчета степени диссоциации и константы диссоциации индикатора

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH											
$A_i$											
$A_{\text{пред}}$											
$\alpha$											
$K_{\text{Ind}}$											

### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. В чем состоит закон Ламберта-Бера-Бугера? Синтезом каких двух законов он является?
2. Что называется коэффициентом поглощения?
3. Какая величина называется оптической плотностью?
4. Что представляет собой спектр поглощения вещества?
5. Из каких основных частей состоит спектральный прибор?

## РАБОТА № 8

### Фотометрическое определение перманганат – ионов в растворе

*Цель данной работы:* фотометрическое определение марганца в виде перманганата методом градуировочного графика.

Метод основан на измерении светопоглощения водного раствора  $\text{KMnO}_4$ , обладающего интенсивной малиново-розовой окраской. Раствор перманганата калия максимально поглощает свет в области длин волн  $\lambda \approx 460\text{--}580$  нм. Минимальное определяемое количество Mn – 0,2 мкг/мл. Закон линейности поглощения соблюдается до 70 мкг/мл Mn.

Работу проводят на калориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2.

*Методика работы на приборе.* Колориметр включают в сеть за 15 мин до начала измерений.

Ручкой 3 (см. рис. 8.1) вводят необходимый по роду измерения цветной светофильтр. Устанавливают минимальную чувствительность прибора. Для этого ручку 5 «чувствительность» ставят в положение «1», ручку 6 «установка 100 грубо» – в крайнее левое положение. Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверяют установку стрелки микроамперметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания  $T$  при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения её подводят к нулю с помощью потенциометра «нуль», выведенного под шлиц.

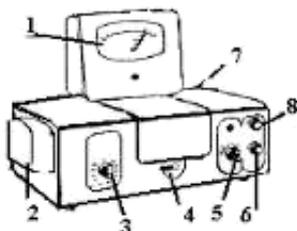


Рис. 8.1. Внешний вид КФК-2

На рис. 8.1: 1 – микроамперметр; 2 – источник света; 3 – ручка установки светофильтра; 4 – ручка перестановки кювет; 5 – ручка установки чувствительности прибора; 6 – ручка «установка 100 грубо»

В световой поток вводят кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производят измерения. Закрывают крышку кюветного отделения. Ручками «чувствительность», «установка грубо» и «точно» устанавливают нуль по шкале оптической плотности. Ручка «чувствительность» может находиться в одном из трех положений: 1, 2, 3.

Поворотом ручки 4 кювету с раствором сравнения переводят в нерабочее положение и проводят измерения на кювете с исследуемым окрашенным раствором. Снимают отсчет по шкале микроамперметра в единицах оптической плотности.

Измерения проводят 3 – 5 раз и окончательное значение измеренной оптической плотности определяют как среднее арифметическое из полученных значений.

*Посуда и реактивы:* набор кювет для фотометрирования, мерная колба ёмкостью 100 мл, мерные колбы ёмкостью 50 мл – 7 шт, пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 мл.

*Порядок выполнения работы. Приготовление эталонных растворов.*

Стандартный раствор перманганата калия с концентрацией марганца, равной 1 мг/мл, готовят растворением 1,436 г  $\text{KMnO}_4$  в дистиллированной воде в мерной колбе ёмкостью 500 мл (раствор получают у лаборанта).

Помещают 10 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  в мерную колбу объемом 100 мл. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Готовят шесть эталонных (стандартных) растворов, содержащих 1, 2, 5, 10, 15, 20 мкг/мл Mn.

Для этого: а) в мерные колбы ёмкостью 50 мл помещают последовательно 1; 2; 2,5; 5; 7,5; 10 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией марганца 0,1 мг/мл;

б) доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

*Измерение светопоглощения растворов  $\text{KMnO}_4$ . Выбор светофильтра.*

Для выбора светофильтра измеряют оптическую плотность стандартного раствора максимальной концентрации на всех светофильтрах. Ставят ручку 3 (см. рис. 8.1) последовательно на значения: 315, 364, 400 и т.д. Причем, когда ручка 3 стоит на отметках, обозначенных черным цветом, ручку 5 «чувствительность» устанавливают в одно из положений: «1», «2», «3», отмеченных на шкале также черным цветом. Аналогично поступают при положении на красных отметках. Полученные данные заносят в табл. 8.1.

Таблица 8.1 – Оптическая плотность стандартного раствора на светофильтрах в области 315 – 750 нм

$\lambda$ , нм	315	364	400	440	490	540	590	620	750
A									

Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению поглощения исследуемого раствора

*Выбор кюветы.* Измеряют оптическую плотность эталонного раствора максимальной концентрации на выбранном светофильтре в различных кюветах. Дальнейшую работу проводят в такой кювете, в которой оптическая плотность данного раствора близка к единице.

*Экспериментальная часть.*

После выбора условий фотометрирования измеряют последовательно поглощение всех стандартных растворов, используя в качестве раствора сравнения воду. Полученные данные заносят в табл. 8.2.

Таблица 8.2 – Оптическая плотность стандартных растворов

№	Объем раствора $\text{KMnO}_4$ , мл	Концентрация (C), мкг/мл	Оптическая плотность (A)
1	1		
2	2		
3	2,5		
4	5		
5	7,5		
6	10		

*Контрольное задание*

Полученный у преподавателя раствор с неизвестным содержанием марганца разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 мл до метки и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в тех же условиях.

*Обработка результатов*

1. На миллиметровой бумаге строят графический спектр светопоглощения от длины волны в координатах оптическая плотность (A) – длина волны ( $\lambda$ ). Строят градуировочный график: оптическая плотность (A) – концентрация раствора (C)  $\text{KMnO}_4$ ,

2. Пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию марганца в анализируемом растворе.

### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. На каком принципе основано измерение оптических плотностей жидких веществ?
2. Как экспериментально определяют коэффициенты поглощения?
8. Как определяется область применимости закона Ламберта-Бера-Бугера?
3. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?
4. На каких принципах основано спектрофотометрическое определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора?

## РАБОТА № 9

### Фотометрическое определение бихромат ионов в растворе.

Лабораторная работа № 9 выполняется аналогично работе № 8. Отличие состоит в концентрации используемых растворов. В работе № 8 используют титрованный раствор дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ , с мольной концентрацией 0,01М и 1М раствор серной кислоты.  $H_2SO_4$ .

#### Приготовление растворов:

1. При помощи пипеток в несколько мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> отбирают точно отмеренные объемы (от 2 до 10 см<sup>3</sup>) титрованного раствора дихромата калия, добавляют в каждую колбу 2 см<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ , доводят до метки водой и перемешивают. Затем точно так же готовят серию стандартных растворов дихромата калия.

2. Измеряют оптическую плотность для наиболее концентрированных растворов  $K_2Cr_2O_7$  при разных светофильтрах, записывают в табл. 9.1.

Таблица 9.1 – Оптическая плотность стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  на светофильтрах в области 315 – 750 нм

$\lambda$ , нм	315	364	400	440	490	540	590	620	750
A									

3. Строят графики: кривые светопоглощения растворов в координатах оптическая плотность – длина волны.

4. Для работы выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение одного компонента максимально, а другого минимально или равно нулю.

5. При выбранных светофильтрах измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов  $K_2Cr_2O_7$  с различным содержанием Cr. Данные записывают в таблицу, которую составляют самостоятельно аналогично работе 8.

6. Измерение оптической плотности растворов дихромата калия производят только при  $\lambda_2(440 \text{ нм})$ . Данные заносят в таблицу, аналогично табл. 8.2.

7. Строят градуировочный график – зависимость оптической плотности от концентрации раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

#### Контрольное задание

Полученный у преподавателя раствор с неизвестным содержанием хрома используют для измерения оптической плотности неизвестного раствора в тех же условиях. В случае высокого значения оптической плотности (более 2) полученный раствор разбавляют дистиллированной водой в 2, 3 или 10 раз и тщательно перемешивают.

По градуировочному графику находят неизвестную концентрацию. Измерения повторяют трехкратно, вычисляют среднее значение и результат записывают в журнал: <среднее значение концентрации>  $\pm$  стандартное отклонение, мкг/мл.

#### Вопросы и задачи для самоконтроля

1. В чем заключаются ограничения использования закона Ламберта – Бера – Бугера? Какие величины в нем используются
2. Что называется экстинкцией?
3. Чем отличаются светофильтры? Кюветы?

### РАБОТА № 10

#### Фотометрическое определение

#### дихромат- и перманганатных ионов при их совместном присутствии в растворе

Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок ( $\lambda_1$ ), где поглощением одного из компонентов ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) можно пренебречь.

Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} A_{\lambda_1(X)} \cdot A_{\lambda_1(\text{Mn})} &= \varepsilon_{\lambda_1(\text{Mn})} \cdot c(\text{Mn}) \cdot l, \\ A_{\lambda_2(X)} &= A_{\lambda_2(\text{Cr})} + A_{\lambda_2(\text{Mn})} = \\ &= \varepsilon_{\lambda_2(\text{Cr})} \cdot c(\text{Cr}) \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2(\text{Mn})} \cdot c(\text{Mn}) \cdot l \quad (10.1) \end{aligned}$$

где  $A_{\lambda_1(X)}$  и  $A_{\lambda_2(X)}$  – оптическая плотность анализируемой смеси при длине волны соответственно  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ;  $A_{\lambda_1(\text{Mn})}$  и  $A_{\lambda_2(\text{Mn})}$  – оптическая плотность раствора  $\text{KMnO}_4$  при длине волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ;

$A_{\lambda_2(\text{Cr})}$  – оптическая плотность рас-

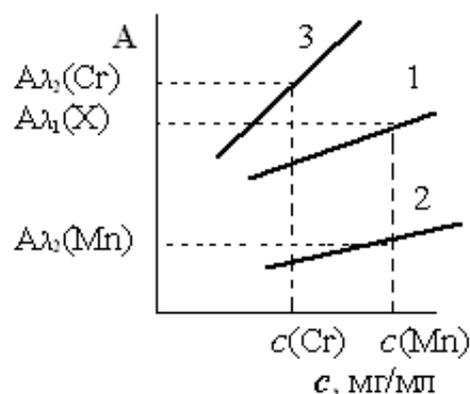


Рис. 10.1. Градуировочные графики для определения хрома и марганца фотометрическим методом

творы  $K_2Cr_2O_7$  при длине волны  $\lambda_2$ ;  $c(Cr)$  и  $c(Mn)$  – молярные концентрации хрома и марганца;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – молярные коэффициенты поглощения веществ при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см.

Концентрацию хрома и марганца можно найти графическим способом. При этом поступают следующим образом.

1. Снимают кривые светопоглощения для  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ .
2. Выбирают два светофильтра с длиной волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . При этом один из светофильтров соответствует максимальному поглощению  $KMnO_4$  ( $\lambda_1$ ), а второй – максимальному поглощению  $K_2Cr_2O_7$  ( $\lambda_2$ )
3. Строят градуировочные графики для  $KMnO_4$  (1 и 2) и для  $K_2Cr_2O_7$  (3) при выбранных светофильтрах. Для  $K_2Cr_2O_7$  строят лишь один график, так как при другой длине волны  $\lambda_1$  его светопоглощение пренебрежимо мало (рис. 10.1).
4. Измеряют  $A(X)$  исследуемого раствора при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ,  $A_{\lambda_1}(X)$  и  $A_{\lambda_2}(X)$ .
5. Зная  $A_{\lambda_1}(X)$ , по графику, кривая 1 (для  $KMnO_4$  при  $\lambda_1$ ) находят  $c(Mn)$ .
6. С помощью найденного значения  $c(Mn)$  по графику, кривая 2 (для  $KMnO_4$  при длине волны  $\lambda_2$ ) находят значение оптической плотности, обусловленное присутствием  $KMnO_4$  –  $A_{\lambda_2}(Mn)$ .

По уравнению (10.1) находят:

$$A_{\lambda_2}(Cr) = A_{\lambda_2}(X) - A_{\lambda_2}(Mn) .$$

7. С помощью градуировочного графика, кривая 3 находят  $c(Cr)$ .

Если в спектрах поглощения невозможно выделить участок, где поглощал бы только один из компонентов смеси, определение концентраций выполняют не графическим, а расчетным путем.

Выбирают два светофильтра –  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , как описано выше.

При этих длинах волн измеряют оптическую плотность смеси  $A_1$  и  $A_2$ . Составляют систему уравнений:

$$A_1 = A_{\lambda_1}(Mn) + A_{\lambda_1}(Cr) = \varepsilon_{\lambda_1}(Mn) \cdot c(Mn) \cdot l + \varepsilon_{\lambda_1}(Cr) \cdot c(Cr) \cdot l$$

$$A_2 = A_{\lambda_2}(Mn) + A_{\lambda_2}(Cr) = \varepsilon_{\lambda_2}(Mn) \cdot c(Mn) \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2}(Cr) \cdot c(Cr) \cdot l$$

и решают ее относительно  $c(Cr)$  и  $c(Mn)$ . Молярные коэффициенты светопоглощения дихромат- и перманганат-ионов при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  –  $\varepsilon_{\lambda_1}(Mn)$ ,  $\varepsilon_{\lambda_2}(Mn)$ ,  $\varepsilon_{\lambda_1}(Cr)$  и  $\varepsilon_{\lambda_2}(Cr)$  – вычисляют из данных, полученных при снятии спектров поглощения растворов известной концентрации:

$$\varepsilon_{\lambda_1} = A_{\lambda_1 CT} / l \cdot c_{CT}; \quad \varepsilon_{\lambda_2} = A_{\lambda_2 CT} / l \cdot c_{CT}.$$

*Посуда, аппаратура и реактивы:* колбы мерные (50 см<sup>3</sup>), пипетки (2 – 10 см<sup>3</sup>), фотоэлектроколориметр, перманганат калия  $KMnO_4$  0,001М титрованный раствор, дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ , 0,01М титрованный раствор, серная кислота  $H_2SO_4$ , 1М раствор, дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы.*

1. Выбор светофильтров и построение градуировочных графиков.

1. При помощи пипеток в несколько колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> отбирают точно отмеренные объемы (от 2 до 10 см<sup>3</sup>) титрованного раствора

перманганата калия, добавляют в каждую колбу 2 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, доводят до метки водой и перемешивают. Затем точно так же готовят серию стандартных растворов дихромата калия.

2. Измеряют оптическую плотность для наиболее концентрированных растворов KMnO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при разных светофильтрах, записывают в табл. 10.1.

3. Строят градуировочные графики – кривые светопоглощения растворов в координатах оптическая плотность – длина волны.

4. Для работы выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение одного компонента максимально, а другого минимально или равно нулю.

5. При выбранных светофильтрах измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов KMnO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с различным содержанием Mn и Cr. Данные записывают в табл. 10.1.

6. Измерение оптической плотности раствора дихромата калия производят только при  $\lambda_2$ .

7. В области максимального поглощения дихромат-иона ( $\lambda_2$ ) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной. Поэтому для растворов перманганата калия измерение оптической плотности производят при двух выбранных светофильтрах  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

Таблица 10.1 – Результаты измерения оптической плотности стандартных растворов KMnO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Исходный раствор	№ раствора	Объем исходного раствора, мл	Содержание определяемого элемента, мг/мл	Оптическая плотность растворов при светофильтрах	
				$\lambda_1$	$\lambda_2$
KMnO <sub>4</sub>	1	2			
	2	4			
	3	6			
	4	8			
	5	10			
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	2			
	2	4			
	3	6			
	4	8			
	5	10			

8. По полученным данным строят градуировочные графики в координатах оптическая плотность – концентрация вещества: два графика для перманганата калия (при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) и график для дихромата калия (при  $\lambda_2$ ).

#### 2. Анализ исследуемого раствора.

Анализируемый раствор помещают в колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, подкисляют 3 см<sup>3</sup> серной кислоты, доводят до метки водой, перемешивают и фотометрируют при выбранных светофильтрах  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

С помощью градуировочных графиков находят  $c(\text{Mn})$  и  $c(\text{Cr})$ , как указано выше. Рассчитывают массу хрома и марганца в смеси, учитывая проведенные разбавления.

*Отчет должен содержать:*

1. Краткое изложение теоретических основ работы, табл. 10.1;
2. График в координатах оптическая плотность – концентрация вещества: два графика для перманганата калия (при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) и график для дихромата калия (при  $\lambda_2$ );
3. Расчет содержания Cr и Mn в смеси, учитывая проведенные разбавления, вывод о проделанной работе.

### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. В чем заключается закон Ламберта – Бера – Бугера? Какие величины в нем используются
2. Что называется коэффициентом поглощения?
3. Какая величина называется оптической плотностью?
4. Что представляет собой спектр поглощения вещества?
5. Из каких основных частей состоит спектрофотометр?

## **РАБОТА № 11**

### **Исследование плотности бинарного раствора этиловый спирт – вода**

*Цель работы:* ознакомление с методом рефрактометрии и определение состава бинарного вещества.

*Приборы и реактивы:* аналитические весы, пикнометры объемом 25 мл, пипетки 1–20 мл, этиловый спирт или ацетон, дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы. Измерение плотности*

Плотность вещества измеряют с помощью пикнометра.

1. Пикнометры нумеруют. Для этого ставят номер карандашом на шершавой поверхности шлифа, при этом ставят номер, как на пикнометре, так и на его пробке.
2. Пустые пикнометры, закрытые пробками, взвешивают на аналитических весах, данные заносят в табл. 11.1.
3. После взвешивания пикнометры заполняют исследуемым веществом до метки и закрывают пробкой.
4. Пикнометры с растворами взвешивают на аналитических весах (проследить, чтобы на пикнометрах не осталось капель жидкости).
5. Через 15 – 20 мин повторяют взвешивание.
6. Результаты заносят в табл. 11.1.

Таблица 11.1 – Массы пикнометров, массы и растворов, г

№ пикнометра	Масса пустого пикнометра	Масса пикнометра с раствором (1)	Масса пикнометра с раствором (2)	Масса раствора
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				

*Расчетная часть:*

Плотность исследуемого вещества или раствора вычисляется по формуле 11.1:

$$\rho = \frac{m_{n.в.} - m_{n.п.}}{V}, \quad (11.1)$$

где  $m_{n.п.}$  – масса пустого пикнометра, г;

$m_{n.в.}$  – масса пикнометра с исследуемым веществом, г;

$V$  – объем пикнометра см<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность раствора г/см<sup>3</sup>.

Результаты вычислений плотности заносят в табл. 11.2, в этой же таблице приводится состав используемых растворов в объемных процентах.

Таблица 11.2 – Плотность и состав растворов в бинарной системе этиловый спирт – вода

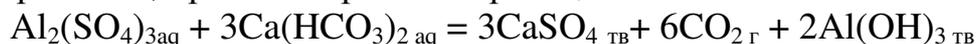
№ пикнометра	Плотность раствора	Содержание H <sub>2</sub> O, % объемн.	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % объемн.	Содержание H <sub>2</sub> O, % мольн.	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % мольн.
1		100	0		
2		90	10		
3		80	20		
4		70	30		
5		60	40		
6		50	50		
7		40	60		
8		30	70		
9		20	80		
10		10	90		
11		0	100		

*Отчет должен содержать:*

1. Расчет плотности веществ и растворов, расчет состава растворов в мольных процентах.
2. Графики зависимости плотности растворов от состава  $\rho = f(N)$  и  $\rho = f(\chi)$ , где  $\chi$  – состав раствора, выраженный в объемных процентах,  $N$  – состав раствора, выраженный в мольных процентах.
3. Сравнение полученных величин со справочными данными.

### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Приведите примеры однокомпонентных систем, состоящих из одной, двух и трех фаз.
2. Приведите примеры двухкомпонентных систем, состоящие из одной, двух, трех и четырех фаз.
3. Возможно ли существование нескольких фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе.
4. В процессе водоочистки большую роль играет коагуляция коллоидных примесей, при этом протекает реакция:



Определить фазовый состав и степень свободы системы.

## **РАБОТА № 12**

### **Исследование показателя преломления бинарного раствора этиловый спирт – вода**

*Цель работы:* состоит в построении диаграммы состояния показатель преломления – состав бинарного раствора  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ .

Показатель преломления определяется на рефрактометрах, принцип действия которых основан на точном измерении угла полного внутреннего преломления света на границе двух сред: изучаемого вещества и призмы с известным значением коэффициента преломления.

Световой поток поступает на нижнюю часть призмы рефрактометра, проходит через границу раздела призм, на которой находится капля исследуемого образца, проходит через верхнюю призму и поступает в окуляр, в котором глазом видна горизонтальная линия раздела темной и светлой частей полукругов окуляра.

Прибор имеет 2 лимба. Они позволяют исследователю получить правильную «картинку» в окуляре. Вращая верхний лимб, необходимо избавиться от радужных цветов. Вращением нижнего лимба необходимо добиться совмещения горизонтальной линии раздела темной и светлой частей с серединой сектора в перекрестии. Затем по шкале, находящейся в нижней части поля, определить показатель преломления исследуемого образца.

*Приборы и реактивы:* рефрактометр, пикнометры, этиловый спирт, дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы.*

Работа на рефрактометре состоит в следующем:

1. Открывают поверхность измерительной призмы, поворачивая вверх верхнюю призму.
2. Наносят одну каплю исследуемой жидкости на призму и быстро закрывают верхнюю призму, так, чтобы жидкость не успела испариться.
3. Перед началом исследований необходимо настроить прибор по воде, показатель преломления которой равен  $n_D^{20} = 1,3330$ .
4. Если измеренная величина отличается от значения, приведенного выше, значит, поверхность загрязнена, и ее необходимо очистить от загрязнений. Для этого необходимо протереть поверхность нижней и верхней призм ватным тампоном, смоченным этанолом.
5. Определив показатель преломления воды, измеряют показатели преломления остальных растворов и этилового спирта. Перед тем как проводить измерения показателя преломления следующего образца необходимо протереть ватным тампоном поверхность призмы досуха.
6. Полученные величины занести в табл. 12.1.

Таблица 12.1 – Показатель преломления и состав растворов в бинарной системе этиловый спирт— вода

№ пикнометра	Показатель преломления раствора	Содержание H <sub>2</sub> O, % объемн.	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % объемн.	Содержание H <sub>2</sub> O, % мольн.	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % мольн.
1		100	0		
2		90	10		
3		80	20		
4		70	30		
5		60	40		
6		50	50		
7		40	60		
8		30	70		
9		20	80		
10		10	90		
11		0	100		

*Отчет должен содержать*

1. Таблицу результатов измерения показателя преломления растворов, расчет состава растворов в мольных процентах.
2. Графики зависимости показателя преломления растворов от состава  $n_D = f(N)$  и  $n_D = f(\chi)$ ,  
где  $\chi$  – состав раствора, выраженный в объемных процентах,  
 $N$  – состав раствора, выраженный в мольных процентах.
3. Сравнение полученных величин со справочными данными.

**Вопросы и задачи для самоконтроля.**

1. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута?
2. Из жидкого расплава свинца и сурьмы частично выпали кристаллы сурьмы. Сколько степеней свободы имеет такая система?

### РАБОТА № 13 Определение удельной рефракции раствора

*Цель работы:* состоит в знакомстве с методом рефрактометрии и определением состава бинарного раствора.

Изменения, происходящие в молекулах, атомах и ионах под влиянием электрического поля, называются *поляризацией*.

При наложении внешнего электрического поля полярные молекулы ориентируются вдоль поля. Имеет место ориентационная поляризация,  $P_o$ . В случае неполярных молекул ориентационная поляризация равна нулю.

Поляризация неполярных молекул складывается из атомной поляризации  $P_A$  и электронной поляризации  $P_э$ . Атомная поляризация – это смещение ядер атомов относительно друг друга, в результате чего образуется диполь с индуцированным моментом. Электронная поляризация – это смещение центра тяжести электронного облака по отношению к ядру атома или к центру тяжести положительных зарядов, если имеется группа атомов.

Сумма атомной и электронной поляризации называется *деформационной поляризацией*  $P_d$ :

$$P_d = P_A + P_э.$$

Деформационная поляризация не зависит от агрегатного состояния вещества и температуры. Молекулы поляризуются как в постоянном, так в переменном магнитном поле, причем поляризация зависит от частоты магнитного поля.

При частоте электромагнитных колебаний порядка  $10^8$  Гц полярные молекулы успевают изменять свою ориентацию вдоль поля при перемене знака заряда. При дальнейшем увеличении частоты колебаний полярные молекулы не успевают следовать за переменной направления поля из-за своей инерционности. При некоторой критической частоте ( $10^{10}$  Гц) ориентационная поляризация прекращается.

При дальнейшем повышении частоты постепенно исчезает и атомная поляризация ввиду инерционности смещения атомов в молекуле, и при частоте свыше  $10^{15}$  Гц имеет место только электронная поляризация. Электромагнитное поле световой волны (длина волны 400 – 750 нм) имеет частоту порядка  $10^{15}$  Гц, поэтому ясно, что колебания этого поля будут вызывать только смещение электронов.

Электронная поляризация 1 моль вещества называется молярной (или молекулярной) рефракцией  $R$ .

Молекулярная рефракция характеризует способность электронов, содержащихся в 1 моль вещества, к смещению под действием электромагнитного поля. В системе СИ молекулярная рефракция выражается в м<sup>3</sup>/кмоль.

Согласно уравнению Лоренца – Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (13.1)$$

где  $R$  – молекулярная рефракция,  $n$  – показатель преломления вещества, характеризующий изменение скорости света, при прохождении его из одной среды в другую;  $M$  – молекулярная масса вещества,  $\rho$  – плотность вещества.

Рефракция 1 г вещества называется *удельной* рефракцией и рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (13.2),$$

В системе СИ рефракция выражается в м<sup>3</sup>/кг. Удельная рефракция характеризует способность электронов, содержащихся в 1 г вещества, к смещению под действием электромагнитного поля.

Рефракция обладает свойством аддитивности (сложением эффектов).

Если имеется раствор двух веществ, молекулы которых не взаимодействуют химически между собой, то удельная рефракция раствора равна сумме удельных рефракций компонентов, умноженных на их массовые доли.

$$r_{1,2} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot (1 - \omega_1), \quad (10.3)$$

где  $r_{1,2}$  – удельная рефракция раствора;  $r_1, r_2$  – удельные рефракции компонентов;  $\omega_1$  – массовая доля первого компонента.

Если известны удельные рефракции обоих компонентов, то определив экспериментально удельную рефракцию раствора можно установить его состав.

Если имеется водный раствор какой-нибудь соли, то пользуясь правилом аддитивности, можно определить удельную рефракцию растворенной соли, не прибегая к измерению ее показателя преломления и плотности раствора и растворителя.

*Цель работы:* знакомство с методом рефрактометрии и определение состава бинарного раствора.

*Приборы и реактивы:*

Рефрактометр, аналитические весы, пикнометры на 25 см<sup>3</sup>, пипетки 2 шт. на 10 см<sup>3</sup>, этиловый спирт или ацетон, дистиллированная вода, исследуемый бинарный раствор.

*Порядок выполнения работы.*

Для того чтобы определить состав бинарного раствора, необходимо знать удельную рефракцию раствора и удельные рефракции составляющих компонентов в растворе. Удельные рефракции компонентов вычисляют, пользуясь табличными значениями показателей преломления и плотностей компонентов раствора.

Измерение плотности раствора описано в лабораторной работе № 11.  
*Определение удельной рефракции раствора.*

Показатель преломления измеряют на рефрактометре, который предварительно настраивают по воде, уточняя значение по прибору:

$$\text{H}_2\text{O}: n_D^{20} = 1,3330.$$

Значение показателя преломления определяют не менее трех раз. Вычисляют среднее арифметическое с точностью до четвертого знака после запятой. Данные заносят в табл. 13.1.

Таблица 13.1 – Данные для расчета удельной рефракции

№	Плотность раствора	Показатель преломления	Удельная рефракция	$r_1$	$r_2$	$\omega_1$	$\omega_2$
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							

По формуле (13.2) рассчитывают удельную рефракцию раствора, затем по формуле (13.3) массовый состав раствора.

*Отчет должен содержать:*

1. Заполненную таблицу 13.1;
2. Расчет удельной рефракции раствора;
3. Расчет массового става раствора.

#### **Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Что называется поляризацией?
2. Дайте определения ориентационной, атомной и электронной поляризации.
3. В каких условиях проявляются эти виды поляризации?
4. Что называется рефракцией?
5. Какая рефракция называется удельной? Как ее рассчитывают?

#### **РАБОТА № 14**

## Определение структурной формулы вещества

*Цель работы:* определить структурную формулу вещества с использованием справочных данных.

Правилу аддитивности подчиняется также молекулярная рефракция. Молекулярная рефракция неорганических веществ, диссоциирующих в растворе, равна сумме рефракций ионов.

Аддитивность молекулярной рефракции позволяет рассматривать рефракции органических соединений как сумму атомных рефракций отдельных атомов и определенных группировок, с учетом типа связи (одинарная, двойная, тройная, циклическая и т.д.)

$$R = \sum R_{\text{ат}} + \sum R_{\text{св}}$$

Это имеет большое значение в органической химии, так как позволяет решать вопросы строения органических соединений.

В табл. 14.1 приведены значения некоторых атомных рефракций и рефракций связей (данные взяты из справочника «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой).

Таблица 14.1– Рефракции некоторых атомов и связей

Атом или связь	Рефракция R, см <sup>3</sup> /моль
Водород	1,100
Углерод	2,418
Кислород гидроксильный	1,525
Кислород в сложном эфире	1,643
Кислород в карбонильной группе	2,211
Хлор	5,967
Сера в HSR	7,690
Двойная связь	1,733
Тройная связь	2,398

Пример применения данных для выяснения строения молекул.

Вещество C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O имеет плотность  $\rho = 0,8005$  г/см<sup>3</sup> и показатель преломления  $n = 1,3641$ .

Молярная масса  $M = 58$  г/моль.

Молекулярная рефракция:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,3641^2 - 1}{1,3641^2 + 2} \cdot \frac{58}{0,8005} = 16,05$$

Для того чтобы определить строение молекулы, следует написать возможные структурные формулы веществ с эмпирической формулой C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O:

1. CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OH – аллиловый спирт.

2.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  – ацетон.

По данным табл. 14.1 находим:

1. Для пропиленового спирта

$$R = 3R_C + 6R_H + R_{\text{Огидроксил}} + R_{\text{C=C}} = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 1,525 + 1,733 = 17,112 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

2. Для ацетона

$$R = 3R_C + 6R_H + R_{\text{Огидроксил}} + R_{\text{C=C}} = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 2,211 = 16,065 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Таким образом, молекулярная рефракция этого соединения, определенная по экспериментальным данным, совпадает с рефракцией ацетона, рассчитанного исходя из атомных рефракций.

*Цель работы:* ознакомление с рефрактометрическим методом анализа. Определение структурной формулы вещества

*Приборы и реактивы:* рефрактометр, аналитические весы, пикнометры на  $25 \text{ см}^3$ ; 4 пипетки на  $2 - 10 \text{ см}^3$ ; этиловый спирт или ацетон, дистиллированная вода, исследуемый бинарный раствор.

*Порядок выполнения работы.*

Экспериментальное определение молекулярной рефракции вещества состоит в определении его плотности и показателя преломления с последующим расчетом по уравнению Лоренца – Лоренца.

Измерение плотности проводится согласно лабораторной работе № 11, измерение показателя преломления описано в работе № 12. Данные приводятся в табл. 14.2.

Таблица 14.2 – Данные эксперимента и расчетные величины

№ п/п	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	R см <sup>3</sup> /моль
1			
2			
3			
Среднее значение			

*Обработка экспериментальных данных*

1. Написать предполагаемую структурную формулу исследуемого вещества, зная его молекулярную массу, качественный состав и молекулярную рефракцию, определенную в результате эксперимента.

2. Рассчитать молекулярную рефракцию исследуемого вещества по правилу аддитивности, пользуясь табличными данными атомных и рефракций связей.

3. Сравнить значения молекулярных рефракций, вычисленных в результате эксперимента и рассчитанных по предполагаемой структурной формуле.

*Отчет должен содержать:*

1. Краткий конспект теоретических положений;

2. Методику проведения эксперимента;

3. Расчет молекулярной рефракции по предполагаемой структурной формуле и по экспериментальным данным;

4. Выводы по работе.

**Вопросы и задачи для самоконтроля**

1. Что называется поляризацией?
2. Что называется рефракцией?
3. Какая рефракция называется молекулярной? Как ее рассчитывают?
4. В чем состоит аддитивность молекулярной рефракции?
5. Для решения каких задач используют аддитивность молекулярной рефракции?

## Литература

1. Гельфман, М.И. Практикум по физической химии: Учебное пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб: Лань, 2004. – 256 с. – (Учебники для вузов. Специальная литература).
2. Иванкин, А.Н. Спектрометрические методы: учебное пособие / А.Н. Иванкин, Г.Л. Олиференко, В.А. Беляков. – М.: МГУЛ, 2008, – 127 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой: изд.10-е. – СПб: Иван Федоров, 2003. – 240 с.
4. Практикум по физической химии. Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е / Под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
5. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учеб. для хим. спец. Вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко / Под ред. А.Г. Стромберга. – 5 изд. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.

## Приложения

В соответствии с требованиями Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) установлены нормативы предельного содержания веществ в питьевой воде – ПДК, мг/л, не более: акриламида – 0,0005; алахлора – 0,02; алюминия – 0,2; альдикарба – 0,01; альдрина – 0,00003; аммония – 0,2; атразина – 0,002; бария – 0,7; бенз(а)пирена – 0,0006; бензатона – 0,03; бензола – 0,0007; бора – 0,3; броматов – 0,025; бромдихлорметана – 0,06; бромформа – 0,1; винилхлорида – 0,01; гексахлорбензола – 0,001; гексахлорбутадиена – 0,005; гептахлора – 0,00003; ДДТ – 0,002; дибромацетонитрила – 0,1; 1,2-дибром-3-хлорпропана – 0,001; дибромхлорметана – 0,1; дихлорацетонитрила – 0,09; 1,2-дихлорбензола – 0,001; 1,4-дихлорбензола – 0,0003; дихлорметана – 0,02; дихлорпропа – 0,1; 1,2-дихлорпропана – 0,02; 1,3-дихлорпропена – 0,02; дихлоруксусной кислоты – 0,05; 2,4-дихлорфеноксимасляной кислоты – 0,09; 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты – 0,009; 2,4-дихлорфенола – 0,0003; 1,2-дихлорэтана – 0,03; 1,2 – дихлорэтилена – 0,05; ди(2-этилгексил)адипината – 0,08; ди(2-этилгексил)фталата – 0,008; железа – 0,3; кадмия – 0,003; ксилола – 0,02; линдана – 0,002; марганца – 0,1; меди – 1; 2-метил-4-хлор-феноксиуксусной кислоты – 0,002; метоксихлора – 0,02; метолахлора – 0,01; молибдена – 0,07; молината – 0,006; монохлорамина – 3; монохлорбензола – 0,01; мышьяка – 0,01; натрия – 200; никеля – 0,02; нитратов – 50; нитритов – 3; нитрилотриуксусной кислоты – 0,2; пендиметалина – 0,02; пентахлорфенола – 0,009; перметрина – 0,02; пиридата – 0,1; пропанила – 0,02; ртути – 0,001; свинца – 0,01; селена – 0,01; сероводорода – 0,05; сильвекса – 0,009; симазина – 0,002; стирола – 0,004; сульфатов – 250; сурьмы – 0,005; 2,4,5-Т – 0,009; текопропа – 0,01; тетрахлорэтилена – 0,04; толуола – 0,02; тригалометана – 0,001; трифлуралина – 0,02; трихлорацетальдегида – 0,01; трихлорбензола – 0,005; трихлортрибутилоловооксида – 0,002; трихлоруксусной кислоты – 0,1; 2,4,6-трихлорфенола – 0,002; 1,1,1-трихлорэтана – 2; трихлорэтилена – 0,07; формальдегида – 0,9; фтора – 1,5; хлора – 0,6; хлордана – 0,0002; хлоридов – 250; хлоритов – 0,2; хлортолурана – 0,03; 2-хлорфенола – 0,0001; хлорциана – 0,07; хрома – 0,05; цианидов – 0,07; цинка – 3; четыреххлористого углерода – 0,002; эпихлоргидрина – 0,0004; ЭДТА – 0,2; этилбензола – 0,002. Показатель кислотности рН 6,5–8,5. Микроорганизмы термотолерантные и другие колиформы не должны обнаруживаться в 100 мл пробы.

Таблица П.1

Стандартное пропускание ( $T$ ) и оптическая плотность ( $A$ ) стандартных растворов: 1) 0,04 г/л  $K_2CrO_4$  в 0,05 М КОН;  
2) 20 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  + 10 мл/л  $H_2SO_4$

$\lambda$ , нм	0,04 г/л $K_2CrO_4$ в 0,05 М КОН		20 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 10 мл/л $H_2SO_4$	
	$T$ , %	$A$	$T$ , %	$A$
340	48,5	0,307	–	–
405	52,25	0,28	99,55	0,01
495	100	0	99,4	0,0095
546	–	–	97,0	0,01
578	–	–	91,4	0,04

Таблица П.2

Показатели преломления некоторых жидкостей при 20°C,  $\lambda = 589$  нм

Вещество	$n_D^{20}$	Вещество	$n_D^{20}$
Ацетон $C_3H_6O$	1,3591	2-Пропанол $C_3H_8O$	1,3773
Бензол $C_6H_6$	1,5011	Уксусная кислота $C_2H_4O_2$	1,3717
Вода $H_2O$	1,3330	Хлороформ $CHCl_3$	1,4456
Гексан $C_6H_{14}$	1,3751	Этиловый спирт $C_2H_6O$	1,3613
Глицерин $C_3H_8O_3$	1,4744	Этилацетат $C_4H_8O_2$	1,3726

## Оглавление

Предисловие.....	3
РАБОТА № 1. Гидрофобизация древесины. Определение водопоглощения древесины.....	4
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	5
РАБОТА № 2. Определение влагопоглощения древесины.....	5
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	6
РАБОТА № 3. Определение коэффициента распределения.....	6
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	9
РАБОТА № 4. Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе.....	9
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	12
РАБОТА № 5. Изучение кристаллизации бинарных смесей .....	13
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	14
РАБОТА № 6. Приготовление буферных растворов.....	15
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	16
РАБОТА № 7. Определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора.....	17
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	20
РАБОТА № 8 Фотометрическое определение перманганат ионов в растворе.....	20
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	23
РАБОТА № 9 Фотометрическое определение дихромат ионов в растворе.....	23
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	24
РАБОТА № 10. Фотометрическое определение дихромат- и перманганат ионов в растворе при совместном присутствии.....	24
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	27
РАБОТА № 11. Исследование плотности бинарного раствора этиловый спирт–вода..	27
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	29
РАБОТА № 12. Исследование показателя преломления бинарного раствора этиловый спирт – вода.....	29
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	31
РАБОТА № 13 Определение удельной рефракции раствора.....	31
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	33
РАБОТА № 14 Определение структурной формулы вещества.....	34
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	36
Литература.....	37
Приложения.....	38
Оглавление.....	40