

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. Н. КАРАЗИНА

**Л. Н. Тарасенко, А. И. Коробов**

# ***ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОТЕХНОЛОГИЯ***

***ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО КУРСУ «ЭКОТЕХНОЛОГИЯ»***

**ХАРЬКОВ – 2010**

УДК 66.0 (075.8)

ББК 35я73

Т 19

*Рекомендовано Ученым советом  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина  
(протокол № 8 от 25 июня 2010 г.)*

**Рецензенты:** доктор химических наук, профессор О. В. Шишкин (НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины); доктор химических наук, профессор Л. А. Шемчук (Харьковский национальный фармацевтический университет).

**Тарасенко Л. Н., Коробов А. И. Химическая экотехнология: лабораторный практикум по курсу «Экотехнология».**

Учебное пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2010. – 88 с.

Лабораторный практикум составляет неотъемлемую часть курса «Экотехнология», преподаваемого на химических факультетах классических университетов в качестве нормативной дисциплины. В пособии подробно описаны методика и порядок выполнения лабораторных работ, приведены справочные материалы, необходимые для обработки полученных данных и осмысления результатов.

**Тарасенко Л. М., Коробов О. І. Хімічна екотехнологія: лабораторний практикум з курсу «Екотехнологія».** Навчальний посібник. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. – 88 с.

Лабораторний практикум є невід'ємною складовою курсу «Екотехнологія», який викладається на хімічних факультетах класичних університетів як нормативна дисципліна. У посібнику докладно описано методики та порядок виконання лабораторних робіт, наведено довідкову інформацію, потрібну для обробки отриманих даних та аналізу результатів.

УДК 66.0 (075.8)

ББК 35я73

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2010

© Л. Н. Тарасенко, А. И. Коробов, 2010

© И. Н. Дончик, макет обложки, 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Лабораторная работа № 1	
Сопоставление различных видов катализа .....	5
Лабораторная работа № 2	
Основные типы нелинейного поведения каталитических систем на примере реакции Белоусова—Жаботинского .....	15
Лабораторная работа № 3	
Поляриметрическое изучение закономерностей инверсии сахарозы и реверсии инвертозы .....	21
Лабораторная работа № 4	
Каталитический гидролиз сложного эфира .....	32
Лабораторная работа № 5	
Получение едкого натра и хлора электрохимическим методом .....	40
Лабораторная работа № 6	
Получение едкого натра: каустификация соды известью .....	53
Лабораторная работа № 7	
Стилоскопический анализ сталей и сплавов .....	59
Лабораторная работа № 8	
Определение оксида железа в магнезитах .....	67
Лабораторная работа № 9	
Анализ смазочных материалов .....	74
Лабораторная работа № 10	
Анализ воды в химической промышленности .....	80
Литература .....	86

## ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум составляет неотъемлемую часть курса «Экотехнология» (до 2008 года – «Химическая технология»), преподаваемого в качестве нормативной дисциплины на четвертом курсе дневного отделения и пятом курсе заочного отделения химического факультета. В пособии подробно описаны методика и порядок выполнения лабораторных работ, приведены справочные материалы, необходимые для обработки полученных данных и осмысления результатов. Его название подчеркивает преемственность курсов технологической направленности, преподаваемых на кафедре химического материаловедения со дня ее основания.

База практикума закладывалась на кафедре на протяжении многих лет в значительной степени благодаря усилиям доцента Р. С. Чешко, профессора В. Н. Толмачева, доцента В. К. Юшко. Данное пособие вобрало в себя часть материала из предыдущих методических указаний к работам, посвященным классическим методам получения технологических продуктов и техническому анализу.

Новые лабораторные работы объединены темой «катализ»: *«Сопоставление различных видов катализа», «Основные типы нелинейного поведения каталитических систем на примере реакции Белоусова–Жаботинского», «Поляриметрическое изучение закономерностей инверсии сахарозы и реверсии инвертозы», «Каталитический гидролиз сложного эфира»*. Появление этих работ в программе практикума вполне закономерно. С одной стороны, более 90% современных химических производств являются каталитическими. С другой, область разработки современных катализаторов и каталитических процессов (с акцентом на нелинейные режимы) – одна из перспективных областей для профессионалов, получивших классическое химическое образование.

По сравнению с предыдущими пособиями, изменен стиль изложения материала. Сделано это с целью уйти от последовательности действий, требующей от студента минимума интеллектуальных усилий: «возьмите навеску... → проведите реакцию ... → подставьте данные в формулу → отнесите результат преподавателю». При принятом стиле изложения студент сам решает, произвести ли обработку полученных данных на основании собственных познаний или обратиться к разделу «справочные материалы» и отыскать там необходимые формулы.

В начале описания каждой лабораторной работы акцентированы основные аспекты техники безопасности с учетом специфики работы. Это – уточнения к общим инструкциям, с которыми студенты знакомятся на вводном занятии. Предложены формы отчета, которые призваны помочь лучше представить себе работу в целом, но не избавляют от необходимости ведения лабораторного журнала.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КАТАЛИЗА

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** На примере реакции каталитического разложения перекиси водорода разобраться в основных закономерностях ферментативного, химического и фотохимического катализа и сопоставить эти типы катализа по эффективности.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- При работе с пероксидом водорода соблюдайте осторожность во избежание поражения кожи.
- Не смотрите на УФ-лампу, нерабочая часть лампы должна быть прикрыта непрозрачным материалом.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя следующие основные этапы: изучение кинетики реакции разложения перекиси водорода, катализируемой

- ферментом каталазой;
- ионом  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- ультрафиолетовым излучением;
- гетерогенным катализатором ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Во всех случаях используется волюметрический метод.

### **Волюметрическая установка**

Кинетика разложения перекиси водорода изучается по объему выделившегося кислорода с помощью волюметрической установки, схематически изображенной на рис. 1.

Перед проведением измерений необходимо тщательно проверить герметичность системы. Для этого с помощью уравнильной склянки установить уровень жидкости в бюретке на нулевую отметку, закрыть кран, опустить уравнильную склянку и убедиться, что уровень жидкости не изменяется в течение хотя бы 15 минут. Если уровень «ползет», необходимо найти и устранить течь.

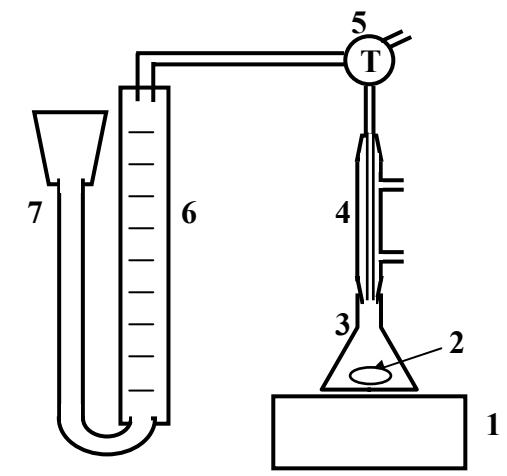


Рис. 1. Волюметрическая установка: 1 – магнитная мешалка, 2 – якорь в тефлоне, 3 – колба для проведения реакции, 4 – холодильник, 5 – трехходовой кран, 6 – волюметрическая бюретка, 7 – уравнивательная склянка

Все отсчеты по шкале газометрической бюретки производятся при одинаковом уровне жидкости в бюретке и уравнивательной склянке. Для этого при каждом отсчете необходимо поднести склянку к шкале и добиться выравнивания уровней. Поскольку отсчеты нужно производить быстро, целесообразно попрактиковаться в этом до начала работы.

***Концентрация исходного пероксида водорода может изменяться в течение семестра. Поэтому ее необходимо контролировать перганатометрически или фотометрически.***

### **Катализатор – каталаза**

Изучается зависимость кинетики реакции от концентрации пероксида водорода.

Концентрации растворов каталазы и пероксида водорода указывает преподаватель. Ниже в качестве примера описан один из возможных вариантов.

Концентрация раствора каталазы во всех опытах неизменна —  $1 \mu\text{моль/л}$ . Для работы понадобится 25 мл раствора.

Начальная концентрация каталазы в реагирующей системе тоже одинаковая  $\sim 0.06 \mu\text{моль/л}$ .

Всего необходимо получить 8 кинетических кривых  $V(t)$ . Концентрации и объемы растворов приведены в таблице.

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
Конц. $H_2O_2$ (%)	0.5	1	2	3	4	15	30	4
$V H_2O_2$ (мл)	120	60	30	20	15	15	15	15
$V$ каталазы (мл)	8	4	2	1.3	1	1	1	1

1. Тщательно промойте колбу хромовой смесью.
2. Проверьте герметичность системы.
3. Подготовьте все необходимое для приготовления растворов пероксида водорода требуемой концентрации.
4. Приготовьте раствор каталазы 6 мг/25 мл. Каталазу берут для приготовления раствора из морозильной камеры, в ходе взвешивания она сохраняется на льду, сразу после взятия навески возвращается в морозильную камеру. Приготовленный раствор следует хранить на льду или в холодильнике.
5. Налейте в колбу первый раствор пероксида водорода. Быстро прибавьте каталазу и выставьте уровень жидкости в бюретке на нулевую отметку. Включите секундомер. Измерения объема выделившегося кислорода проводите каждую минуту до исчерпания объема бюретки (100 мл) или до остановки реакции.
6. Аналогично проведите измерения для растворов № 2–7.
7. Остаток раствора каталазы поместите на 10 мин в кипящую водяную баню. Охладите до комнатной температуры.
8. Проведите опыт № 8.
9. Для каждого из опытов рассчитайте, сколько молекул пероксида водорода разлагает одна молекула каталазы за одну секунду в интервале 3-4 минуты. Сколько молекул пероксида водорода разлагается за одну секунду в каждом из опытов?
10. Постройте на одном графике все кинетические кривые.
11. По результатам опытов рассчитайте константу Михаэлиса и  $v_{\max}$ , используя линеаризацию Лайнуивера–Берка, в интервале концентраций субстрата, в котором применимо уравнение Михаэлиса–Ментень.

### **Катализатор – УФ-излучение**

Эксперимент выполняется в кварцевой колбе. Кварцевая колба – хрупкая и дорогостоящая вещь, требующая бережного обращения!

Волюметрическая установка собирается на источнике ультрафиолетового излучения.

1. Кварцевую колбу промыть хромовой смесью и несколько раз дистиллированной водой.
2. Налить в колбу 120 мл дистиллированной воды и подсоединить ее к прибору.
3. Тщательно проверить герметичность системы.
4. С помощью шприца ввести в колбу 4 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
5. Установить уровень жидкости в бюретке на нулевой отметке.
6. Включить УФ-лампу. Одновременно с зажиганием лампы заметить время.
7. Отсчеты объема выделившегося кислорода ( $V$ ) проводить каждые 5 минут в течение 90 минут. Результаты занести в таблицу.
8. Выключить лампу и в течение еще 20 минут производить отсчеты каждые 5 минут. Эти данные в расчеты не включаются.
9. Построить график зависимости  $V(t)$ .
10. Рассчитать, сколько молекул пероксида водорода разлагается за одну секунду в интервале 5-10 и 60-65 минут.
11. Кинетика цепной реакции фотохимического распада перекиси водорода описывается уравнением  $\frac{\Delta V}{\Delta t} = kn_0 \exp(\varphi t)$ , где  $\varphi$  — константа нарастания,  $k$  — константа скорости реакции,  $n_0$  — число радикалов, зарождающихся в единицу времени. Определить из экспериментальных данных  $\varphi$  и  $kn_0$ . Для этого зависимость  $V(t)$  нужно аппроксимировать полиномом подходящей степени, продифференцировать и прологарифмировать.

### **Катализатор – $\text{Fe}^{3+}$**

Изучается зависимость кинетики реакции от концентрации пероксида водорода и от pH.

Начальная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в реагирующей системе одинаковая  $\sim 10^{-3}$  моль/л.

Можно использовать нитрат или перхлорат железа.

Ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  образуют с ионами железа комплексы.

Исходный раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  40 мг/л готовится один раз на весь семестр.



Всего необходимо получить 6 кинетических кривых  $V(t)$ .

Объемы растворов указаны в таблице.

№ опыта	1	2	3
Конц. $H_2O_2$ (%)	1	2	4
$V H_2O_2$ (мл)	60	30	15
$V$ р-ра $Fe(NO_3)_3$ (мл)	4	2	1

1. Тщательно промойте колбу.
2. Проверьте герметичность системы.
3. Подготовьте все необходимое для приготовления растворов пероксида водорода требуемой концентрации.
4. Налейте в колбу первый раствор пероксида водорода. Быстро прибавьте р-р  $Fe(NO_3)_3$  и выставьте уровень жидкости в бюретке на нулевой отметке. Включите секундомер. Измерения объема выделившегося кислорода проводите каждую минуту до исчерпания объема бюретки (100 мл) или до остановки реакции.
5. Аналогично проведите измерения для растворов № 2–3.
6. Повторите измерения, доведя рН растворов  $H_2O_2$  до 1 концентрированной азотной кислотой.
7. Для каждого из опытов рассчитайте, сколько молекул пероксида водорода разлагает один ион железа за одну секунду в интервале 3-4 минуты. Сколько всего молекул пероксида водорода разлагается за одну секунду?
8. Постройте все кинетические кривые на одном графике.
9. Проверьте, в каких случаях порядок реакции по концентрации  $H_2O_2$  близок к первому;  $V_\infty$  рассчитайте теоретически.

### **Гетерогенный катализатор**

Волюметрическая установка собирается на магнитной мешалке.

Изучается зависимость кинетики реакции от природы и степени дисперсности гетерогенного катализатора.

Всего необходимо получить 6 кинетических кривых  $V(t)$ .

Для проведения реакции берется такой объем пероксида водорода, чтобы при полном протекании реакции выделилось не менее 200 мл  $O_2$ . Концентрация раствора указывается преподавателем.

1. Тщательно промойте колбу.
2. Проверьте герметичность системы.
3. Приготовьте раствор пероксида водорода требуемой концентрации.
4. Каждый из двух дисперсных гетерогенных катализаторов (например,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$ ) расseyте на три фракции с помощью сит, указанных преподавателем.
5. Навеска катализатора одинакова во всех опытах (указывается преподавателем). Всего нужно взять шесть навесок катализаторов.
6. Налейте в колбу раствор пероксида водорода. Включите магнитную мешалку и установите небольшие обороты, достаточные для поддержания катализатора во взвешенном состоянии. Добавьте в колбу первую навеску катализатора, быстро установите нулевой уровень и включите секундомер. Измерения объема выделившегося кислорода проводите каждую минуту до исчерпания объема бюретки (100 мл) или до остановки реакции.
7. Проведите аналогичные измерения для остальных навесок катализаторов.
8. Для каждого из опытов рассчитайте, сколько молекул пероксида водорода разлагается за одну секунду в интервале 3-4 минуты и 15-17 минут. Считая частички катализатора сферическими, оцените площадь поверхности катализатора в каждом случае.
9. Постройте все кинетические кривые на одном графике.

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Молекулярная масса каталазы – 250 000.

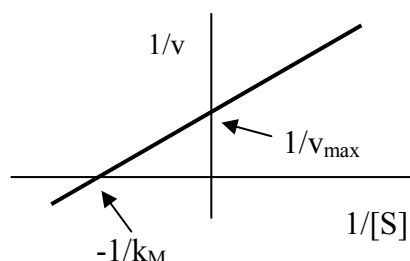
Молекула каталазы состоит из четырех субъединиц, каждая из которых содержит гем, связанный с полипептидной белковой цепью. Таким образом, как и в гемоглобине, здесь имеется 4 атома железа.

Уравнение Михаэлиса—Ментень:

$$v = \frac{k_{катал} [E]_0 [S]_0}{k_M + [S]_0}$$

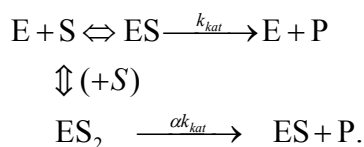
Линеаризация Лайнуивера—Берка:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{катал}[E]_0} + \frac{k_M}{k_{катал}[E]_0} \frac{1}{[S]_0} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{k_M}{v_{max}} \frac{1}{[S]_0} ;$$



При высоких концентрациях пероксида водорода наблюдается ингибирование реакции субстратом. Зависимость скорости от концентрации субстрата в этом случае проходит через максимум, и вся совокупность данных не описывается уравнением Михаэлиса—Ментень.

Простейшая схема, описывающая эффект ингибирования, включает в себя образование тройного комплекса фермент – субстрат – субстрат:



Стадия образования второго фермент-субстратного комплекса также считается равновесной с константой равновесия:

$$K_S^i = \frac{[ES][S]_0}{[ES_2]}.$$

Этой схеме соответствует уравнение

$$v = \frac{\left( k_{kat} + \frac{\alpha k_{kat} [S]_0}{K_S^i} \right) [E]_0 [S]_0}{k_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_S^i}}.$$

При низких концентрациях субстрата ( $[S]_0 \ll K_S^i$ ) оно сводится к уравнению Михаэлиса–Ментен. При высоких концентрациях субстрата ( $[S]_0 \gg K_S^i$ ) уравнение приобретает вид

$$v = \frac{k_{kat}[E]_0}{1 + \frac{[S]_0}{K_S^i}}.$$

Оно линеаризуется в виде

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max} K_S^i} S_o,$$

что позволяет найти параметры  $v_{\max}$  и  $K_S^i$ . При промежуточных концентрациях субстрата приходится использовать более сложные разностные методы [10].

Один из вероятных механизмов фотохимического разложения  $H_2O_2$ :

1.  $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet$
2.  $2OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
3.  $HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O_4 + H^\bullet$
4.  $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
5.  $OH^\bullet + OH^\bullet + M \rightarrow H_2O_2 + M$
6.  $OH^\bullet + HO_2^\bullet + M \rightarrow H_2O + O_2 + M$

Один из вероятных механизмов разложения  $H_2O_2$ , катализируемого  $Fe^{3+}$ . Механизм включает в себя обратимые (1–3) и необратимые (4–10) стадии. Необратимые стадии: инициации (4), продолжения цепи (5–7) и обрыва цепи (8–10). В зависимости от условий протекания процесса доминирует та или иная стадия продолжения/обрыва цепи.

1.  $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons FeHO_2^{2+} + H^+$
2.  $Fe^{3+} \rightleftharpoons FeHO^{2+} + H^+$
3.  $HO_2^\bullet \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\bullet-}$
4.  $FeHO_2^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$
5.  $Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + OH^\bullet + H_2O$
6.  $OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
7.  $Fe^{3+} + O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$
8.  $Fe^{2+} + HO_2^\bullet \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + H_2O_2$
9.  $Fe^{2+} + OH^\bullet \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + H_2O$
10.  $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Эта реакция относится к ион-радикально-цепным реакциям. О цепном механизме реакции свидетельствует высокая чувствительность к примесям. Среди промежуточных веществ регистрируются ионы двухвалентного железа. Скорость реакции зависит от ионной силы раствора, что подтверждает существенную роль ионов в механизме реакции.

Несмотря на сложный механизм, формальный порядок реакции по  $\text{H}_2\text{O}_2$  в довольно широком диапазоне условий близок к первому, и соответствующая кинетическая константа может быть рассчитана из экспериментальных данных с использованием уравнения

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}.$$

### ***Контроль концентрации $\text{H}_2\text{O}_2$***

Перманганатометрический метод. Берут 10 мл исследуемого раствора. Разводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Отбирают 10 мл и титруют 0.1 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с. Проводят не менее трех титрований.  $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.001701$ ;  $\Theta_{\text{KMnO}_4} = 31.608$ .

Фотометрический метод. Для пероксида водорода  $\epsilon = 1.08 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 300 \text{ нм}$ .

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Основные виды катализа.
2. Основные понятия и отличительные особенности ферментативного катализа.
3. Схема простой ферментативной реакции, уравнение Михаэлиса; сложные реакции: упорядоченный механизм, неупорядоченный механизм, «пинг-понг» механизм.
4. Основные положения теории ферментативного катализа.
5. Основные стадии гетерогенного катализа.
6. Основные стадии цепных реакций.
7. Механизм реакции, матрица механизма, переход к системе дифференциальных уравнений.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[2, 3, 7–12]

## Сопоставление различных видов катализа

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Температура в лаборатории:

В табличном виде необходимо представить все результаты волнометрических измерений.

В графическом виде необходимо представить:

- все зависимости  $V(t)$ ;
- результаты линеаризации Лайнуивера—Берка;
- результаты обработки данных по фотохимическому разложению.

$k_M =$

$k_{\text{катал}} =$

$\varphi =$

$kn =$

Одна молекула каталазы разлагает за 1 с # молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$

1	2	3	4	5	6	7	8

Один ион  $\text{Fe}^{3+}$  разлагает за 1 с # молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$

	1	2	3
pH=7			
pH=1			

Число молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разлагающихся за одну секунду

- ферментативный катализ:
- уф-катализ:
- $\text{Fe}^{3+}$ -катализ:
- гетерогенный катализ:

# ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА–ЖАБОТИНСКОГО

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** На примере модельной реакции Белоусова–Жаботинского изучить основные типы нелинейного поведения, наблюдаемые в химически реагирующих каталитических системах.

## **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- При выполнении работы используется концентрированная серная кислота. В случае попадания кислоты на кожу, сразу же смыть струей воды.
- Отбор жидкостей следует производить только с помощью груши.

## **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя следующие основные этапы:

- изучение устойчивости периода колебаний;
- изучение зависимости периода колебаний от интенсивности перемешивания;
- изучение зависимости периода колебаний от концентрации серной кислоты (или ферроина);
- наблюдение бегущих волн в цилиндре;
- наблюдение стоячих волн в чашке Петри.

*Реакция капризна, поэтому используемая посуда должна быть чистой.*

## **Приготовление растворов**

- Приготовление раствора бромата калия: 5 г  $\text{KBrO}_3$  растворить в 105 мл дистиллированной воды.
- Приготовление раствора малоновой кислоты: 1 г  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  растворить в 10 мл дистиллированной воды.
- Приготовление раствора ферроина: 1 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 0.5 г о-фенантролина растворить в 100 мл дистиллированной воды. **Этот раствор готовится один раз на весь семестр.**
- Растворы должны отстояться 30–40 мин. Приготовленные растворы рассчитаны на проведение трех экспериментов.

### **Запуск реакции**

В мерной колбе на 50 мл смешать в указанной последовательности:

- 35 мл раствора  $\text{KBrO}_3$ ,
- 0.6 мл концентрированной серной кислоты,
- 3 мл раствора малоновой кислоты,
- 3 мл раствора ферроина.

Энергично перемешать 4-5 раз круговыми движениями и поставить на лист белой бумаги. Раствор имеет красный цвет. По истечении индукционного периода, продолжительность которого зависит от ряда факторов и ориентировочно составляет 1—5 мин, цвет раствора изменится на синий и достаточно быстро снова на красный (но уже не такой яркий). После этого устанавливаются колебания окраски раствора. Они сохраняются в течение 40-60 мин.

### **Изучение устойчивости периода колебаний**

- Переход окраски К-С (красная — синяя) четче, чем С-К. Поэтому период колебаний фиксируется как промежуток времени между двумя последовательными переходами окраски К-С.
- Период колебаний зависит от режима перемешивания. Содержимое колбы следует перелить в стаканчик с магнитным стерженьком, поместить стаканчик на магнитную мешалку и установить I режим перемешивания (самая маленькая скорость перемешивания).
- Через 5 минут с помощью секундомера провести измерение не менее 15 периодов колебаний. Результаты занести в таблицу.

### **Изучение зависимости периода колебаний от интенсивности перемешивания**

- Установить на магнитной мешалке II режим перемешивания (увеличить скорость перемешивания).
- Через 5 минут измерить период 4-5 колебаний.
- Установить на магнитной мешалке III режим перемешивания (еще увеличить скорость перемешивания).
- Через 5 минут измерить период 4-5 колебаний.
- Результаты занести в таблицу.

Содержимое стаканчика вернуть в мерную колбу и оставить стоять. В отсутствие перемешивания колебания скоро прекратятся (реакция «уснет»). В конце занятия убедитесь, что если ее «разбудить»



интенсивным непродолжительным перемешиванием (или вернуть на магнитную мешалку), то колебания возобновятся с тем же периодом.

### **Изучение зависимости периода колебаний от pH**

- Запустите в мерной колбе вторую реакцию Белоусова—Жаботинского, как описано выше, взяв не 0.6, а 0.4 мл концентрированной серной кислоты.
- Поместите ее на магнитную мешалку, установите I режим перемешивания, через 5 минут произведите измерение 5-7 периодов колебаний. Верните реакцию обратно в колбу.
- Запустите в мерной колбе третью реакцию Белоусова—Жаботинского, как описано выше, взяв не 0.6, а 0.8 мл концентрированной серной кислоты.
- Поместите ее на магнитную мешалку, установите I режим перемешивания, через 5 минут произведите измерение 5-7 периодов колебаний. Верните реакцию обратно в колбу.
- Результаты занесите в таблицу.

### **Наблюдение пространственно-временных структур**

- Для наблюдения пространственно-временных структур используйте третью реакцию.
- Содержимое колбы энергично перемешайте и перелейте в цилиндр на 25 мл, заполнив его практически доверху. Наблюдайте возникновение синих волн, движущихся снизу вверх или сверху вниз.
- При отсутствии перемешивания реакция «засыпает». Поэтому для продолжительного наблюдения волн содержимое цилиндра нужно время от времени энергично перемешивать (например, переворачивая цилиндр 2-3 раза после прохождения каждой волны).
- Перемешав содержимое цилиндра, перелейте его в чашку Петри. Поставьте чашку на лист белой бумаги и наблюдайте пространственно-временные структуры.
- Верните содержимое в мерную колбу. Убедитесь, что период колебаний не изменился.

Завершая работу, «разбудите» спящие реакции и убедитесь, что период колебаний каждой из них не изменился.

## СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

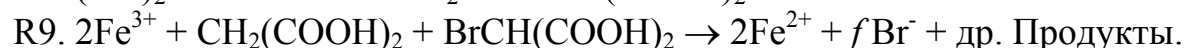
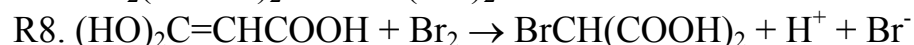
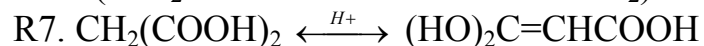
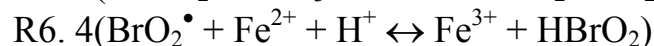
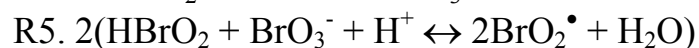
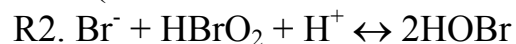
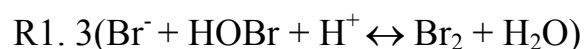
Изучение различных нелинейных режимов является в последнее время одним из приоритетных научных направлений в катализе. В последние годы основной акцент сделан на управлении этими режимами; например, перевод гетерогенно-каталитической реакции из хаотического режима в режим периодических колебаний.

Принято выделять пять основных типов нелинейного поведения:

- бистабильность,
- колебания (периодические и аperiodические),
- бегущие волны,
- стоячие волны,
- динамический хаос.

Знаменитая модельная реакция Белоусова—Жаботинского дает возможность познакомиться с тремя из них на практике.

Скелетный механизм ФКН (Филдса—Кереша—Нойза), описывающий реакцию Белоусова—Жаботинского, включает в себя 9 стадий:

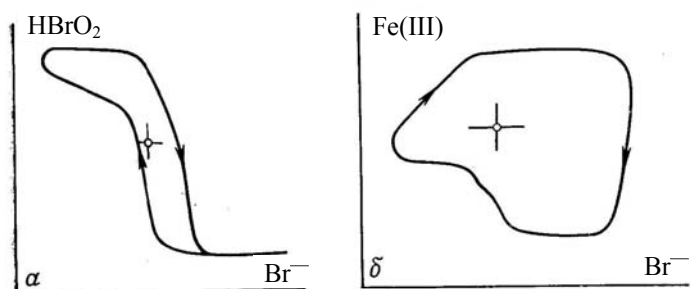


Для моделирования наблюдаемых в этой системе нелинейных явлений предложена упрощенная схема, получившая название «орегонатор»:

- |                               |                       |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. $A + Y \rightarrow X + P$  | соответствует R8      |
| 2. $X + Y \rightarrow 2P$     | соответствует R5      |
| 3. $A + X \rightarrow 2X + Z$ | соответствует R6 + R9 |
| 4. $2X \rightarrow A + P$     | соответствует R3      |
| 5. $Z \rightarrow fY$         | соответствует R7      |

Это минимальный набор уравнений, позволяющий моделировать основные режимы, наблюдаемые в эксперименте.

На рисунке показаны две проекции предельного цикла, соответствующего периодическим колебаниям в системе (из [16]):



### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Основные отличительные особенности и типы поведения нелинейных систем.
2. Брутто-уравнение и механизм реакции ФКН.
3. Чем обусловлены колебания в системе? Какие частицы играют роль автокатализатора и обратной связи.
4. Орегонатор.
5. Практическое применение реакции Белоусова—Жаботинского.
6. Примеры нелинейного поведения в гетерогенном катализе.
7. Представления о качественном анализе нелинейных дифференциальных уравнений; фазовый портрет; параметрический портрет.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[7, 9, 13—17]

**Основные типы нелинейного поведения каталитических систем на примере реакции Белоусова–Жаботинского**

ФИО \_\_\_\_\_;

группа \_\_\_\_\_;

дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Полученные результаты заносят в таблицы

Номер измерения	Период колебаний	Номер измерения	Период колебаний
<i>Режим перемешивания I</i>		<i>Режим перемешивания II</i>	
1		1	
2		2	
3		3	
4		4	
5		5	
6		6	
7		7	
8		Средний	
9		<i>Режим перемешивания III</i>	
10		1	
11		2	
12		3	
13		4	
14		5	
15		6	
Средний		7	
		Средний	

Для режима перемешивания I рассчитывается дисперсия \_\_\_\_\_

Номер измерения	Объем $\text{H}_2\text{SO}_4$ (мл)	
	0.4	0.8
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
Средний		

## **ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИНВЕРСИИ САХАРОЗЫ И РЕВЕРСИИ ИНВЕРТОЗЫ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Используя поляриметр, определить константу скорости кислотной инверсии сахарозы или реверсии инвертозы при заданных условиях.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- При выполнении работы используются кислоты. В случае попадания кислоты на кожу, сразу же смыть струей воды.
- При работе с термометрами следует помнить, что они содержат ртуть.
- Перед началом работы следует проверить наличие заземления. Недопустимо работать с поляриметром и термостатом влажными руками.
- Необходимо следить, чтобы кислота не попадала внутрь поляриметра.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя три основных этапа:

- знакомство с прибором и подготовка его к работе;
- измерение угла вращения в отсутствие реакции;
- поляриметрическое изучение кинетики реакции.

Перед началом работы с поляриметром включите термостат и установите температурный режим  $45^{\circ}\text{C}$ . Это необходимо сделать в начале занятия, т.к. требуется время для выхода термостата на режим.

### **Подготовка поляриметра к работе**

Поляриметр – прибор для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными растворами и однородными жидкостями.

На рис. 1 показан круговой поляриметр, в котором реализована схема уравнивания разделенного на три части поля зрения. Изображение прибора в разрезе и его оптическая схема приведены в разделе «Справочные материалы».

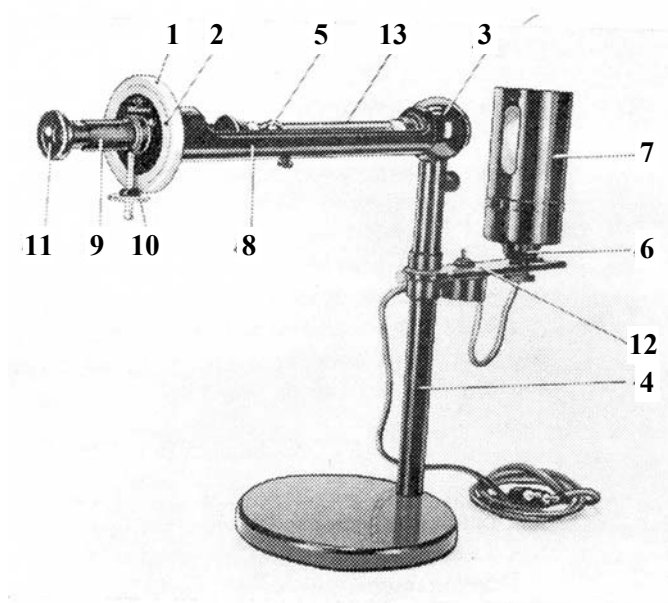


Рис. 1. Круговой поляриметр

Основные элементы прибора:

1. **Неподвижный лимб.** На лимбе по часовой стрелке нанесена градусная шкала от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ .
2. **Нониус.** Внутри лимба на подвижной втулке нанесены два нониуса, расположенные диаметрально. Нониусы имеют по 20 делений. Цена одного деления нониуса составляет  $0.05^\circ$ . Два нониуса нужны для учета эксцентриситета круга при больших углах вращения.
3. **Поляризатор.** Жестко закреплен в определенном положении.
4. **Стойка.**
5. **Кювета для раствора.** Изготовлена из стекла. Выпуклость служит для сбора пузырьков воздуха. На концах имеются металлические наконечники, на которые навертываются раковины, прижимающие покровные стекла. Резиновые прокладки между раковинами и покровными стеклами обеспечивают герметичность и одновременно предохраняют от образования напряжений в стекле. Следует избегать слишком сильного затягивания раковин. **НЕ ТЕРЯЙТЕ ПОКРОВНЫЕ СТЕКЛА ПРИ ПРОМЫВАНИИ КЮВЕТЫ!**
6. **Источник света.** При измерении углов в пределах  $10^\circ$  может использоваться обычная матовая электролампа (220 В, 40 Вт). *Благодаря оранжевому стеклу и поляроидам максимум спектрального распределения прошедшего пучка соответствует желтой линии натрия.* При значительно больших углах средняя часть поля зрения окрашивается в красноватый или зеленоватый цвет. Это

затрудняет выравнивание полей и снижает точность измерений. В этом случае используется специальная натриевая лампа.

7. **Осветитель.** Дает возможность перемещать лампу в различных направлениях для обеспечения равномерной освещенности.
8. **Шторка.** Защищает исследуемый раствор от постороннего света.
9. **Муфта.** Позволяет устанавливать окуляр на резкость изображения тройного поля.
10. **Фрикцион.** Служит для одновременного плавного вращения анализатора, нониуса и зрительной трубки. Анализатор изготовлен из поляроидной пленки, заклеенной между двумя защитными стеклами.
11. **Окуляр.** Служит для наблюдения тройного поля. В раковине окуляра расположены две линзы, которые позволяют, не меняя положения головы, отсчитывать угол вращения нониуса относительно градусной шкалы лимба.
12. **Кронштейн.**

- Включите прибор. Через окуляр наблюдайте фотометрическое поле. Оно состоит из трех частей. Пример показан на рис. 2б.
- Перемещая муфту, установите окуляр так, чтобы видеть резкое изображение линий раздела.
- Вращая маховик, убедитесь, что фотометрическое равенство трех частей поля может достигаться в двух положениях – в светлой и в темной областях. В темной области фотометрическое равенство намного более чувствительно к повороту маховика. Поэтому поля следует выравнивать в темной области.
- Перемещая осветитель вниз, вверх, влево, вправо, добейтесь максимально равномерной освещенности поля.
- Поляриметр готов к работе.

## **ИНВЕРСИЯ САХАРОЗЫ**

### **Измерение угла вращения в отсутствие реакции**

- Приготовьте 50 мл раствора сахарозы указанной концентрации (10%). Раствор отфильтруйте.
- Удалите кювету из поляриметра и выровняйте поля в темной области. Заметьте взаимное расположение шкал лимба и нониуса (рис. 2а). Установку на равномерную затененность производят пять раз. Средняя

величина из пяти отсчетов является нулевым отсчетом прибора (поправка на ноль).

- Кювета и покровные стекла должны быть идеально чистыми. Трубку прочищают, проталкивая через нее пробку из фильтровальной бумаги, смоченную спиртом (бензином в случае за жиренной поверхности). Покровные стекла протирают салфеткой, смоченной в спирте.
- Заполните трубку поляриметра раствором сахара. Для этого трубка закрывается раковиной с покровным стеклом с одного конца и в вертикальном положении заполняется раствором так, чтобы верхний мениск жидкости выступал над верхним краем трубки; выступающий мениск сдвигается покровным стеклом; затем закручивается верхняя раковина. Раковины нельзя затягивать очень туго во избежание появления в покровных стеклах натяжений, влияющих на правильность отсчета. Если образовался небольшой пузырек воздуха, то его следует «отогнать» в расширенную часть трубки. При образовании большого пузырька воздуха следует добавить раствор. Покровные стекла нужно тщательно протереть с наружной стороны.
- Поместите поляриметрическую трубку в прибор, закройте шторку. При этом фотометрическое равенство нарушится (рис. 2b). Если поле зрения окрашено, необходимо немного отжать покровные стекла кюветы. Следует также проверить положение осветителя.
- Отрегулируйте резкость с помощью муфты. Вращая маховик, восстановите фотометрическое равенство. При этом взаимное расположение лимба и нониуса изменятся (рис. 2с). Отсчет производится следующим образом:
  - определяют, на сколько полных градусов сместился ноль нониуса по отношению к лимбу (на рис. 2с эта величина равна 3 и соответствует 3 градусам);
  - затем определяют, какой штрих нониуса точно совпадает со штрихом лимба (на рис. 2с это штрих 6.5, что соответствует  $0.65^{\circ}$ );
  - к отсчету по лимбу прибавляют отсчет по нониусу, в данном примере получаем  $3.65^{\circ}$ ;
  - вычитают поправку на ноль, в данном примере она равна  $0.1^{\circ}$ ;
  - результат –  $3.55^{\circ}$ .
- Произведите 5 отсчетов, каждый раз сбивая предыдущее показание. Результаты занесите в таблицу ( $2\alpha_0$ ). По окончании измерений раствор выливается в раковину.
- Используя приведенные ниже справочные данные, оцените чистоту исходного реагента.



На этом этапе необходимо хорошо освоить работу на приборе, т.к. при проведении кинетических измерений отсчеты нужно будет делать быстро.

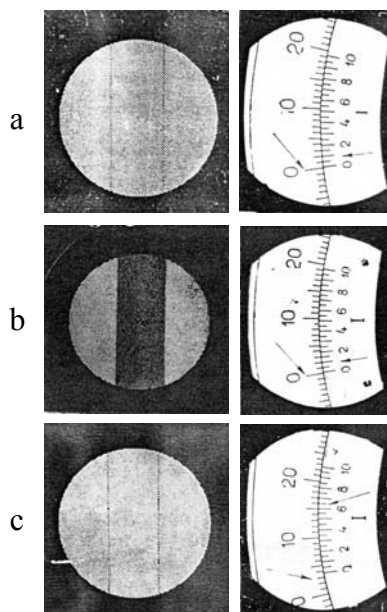


Рис. 2. Пример отсчета по шкале поляриметра

### **Поляриметрическое изучение кинетики реакции**

- Используя пипетки на 25 мл, смешать в колбе 25 мл раствора сахара и 25 мл раствора кислоты указанной концентрации (1н раствор HCl). Сразу же записать время. Это время начала реакции. Записать температуру окружающей среды.
- Половину раствора (примерно) перелить в другую колбу, тщательно закрыть пробкой и поместить в термостат.
- Оставшимся раствором заполнить поляриметрическую трубку, предварительно ополоснув ее этим раствором. Поместить трубку в поляриметр.
- Произвести отсчеты угла вращения через интервалы времени, указанные в таблице. Время отсчитывается от начала реакции. Каждый отсчет производится трижды. При этом отсчеты нужно производить достаточно быстро, поскольку показания прибора все время меняются. Результаты занести в таблицу ( $\alpha$ ).
- За 20 минут до окончания измерений извлечь раствор из термостата и оставить охлаждаться. Можно немного охладить его под струей воды.

- После последнего измерения вылить раствор из поляриметрической трубки в раковину. Убедиться, что охлаждаемый раствор принял комнатную температуру (записать показания термометра), и заполнить раствором поляриметрическую трубку. Поместить трубку в поляриметр и произвести пять отсчетов (при правильном выполнении работы значение угла будет отрицательным). Результаты занести в таблицу ( $\alpha_{\infty}$ ).
- Вылить раствор, тщательно промыть поляриметрическую трубку дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой. (Кислота разъедает металлические части прибора).
- Еще раз проверить ноль прибора без поляриметрической трубки. Если он не совпадает с исходным, взять среднее значение.
- Используя приведенные ниже справочные данные, сделайте вывод о наличии/отсутствии побочной реакции.
- Произведите необходимые расчеты. Постройте график зависимости  $\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha - \alpha_{\infty}}\right)$  от времени. Обработайте данные по методу наименьших квадратов. Оцените константу скорости реакции.

## РЕВЕРСИЯ ИНВЕРТОЗЫ

Инвертозой называют эквимольную смесь D-глюкозы и D-фруктозы, образующуюся при кислотной инверсии сахарозы.

Работа с поляриметром подробно описана в предыдущем разделе «Инверсия сахарозы».

### Измерение угла вращения в отсутствие реакции

- Приготовьте по 30 мл растворов глюкозы и фруктозы указанной преподавателем концентрации (50%). Растворы отфильтруйте.
- Установите ноль прибора.
- Заполните трубку поляриметра раствором глюкозы. Поместите ее в поляриметр и произведите 5 отсчетов. По окончании измерений раствор сохраните (вылейте обратно в колбу с раствором глюкозы).
- Заполните трубку поляриметра раствором фруктозы. Поместите ее в поляриметр и произведите 5 отсчетов. По окончании измерений раствор сохраните (вылейте обратно в колбу с раствором фруктозы).

- Используя приведенные ниже справочные данные, оцените чистоту исходных реагентов.
- Смешайте по 25 мл растворов глюкозы и фруктозы, тщательно перемешайте. Заполните трубку поляриметра этой смесью и произведите 5 отсчетов. После проведения измерений раствор выливается в раковину.

На этом этапе необходимо хорошо освоить работу на приборе, т.к. при проведении кинетических измерений отсчеты нужно будет делать быстро.

### **Поляриметрическое изучение кинетики реакции**

- Используя пипетки на 25 мл, смешать в колбе 25 мл смеси растворов глюкозы и фруктозы и 25 мл раствора кислоты указанной концентрации (1н раствор HCl). Сразу же записать время – это время начала реакции. Записать температуру окружающей среды.
- Половину раствора (примерно) перелить в другую колбу, тщательно закрыть пробкой и поместить в термостат.
- Оставшимся раствором заполнить поляриметрическую трубку, предварительно ополоснув ее этим раствором. Поместить трубку в поляриметр.
- Произвести отсчеты угла вращения через интервалы времени, указанные в таблице. Время отсчитывается от начала реакции. Каждый отсчет производится трижды. При этом отсчеты нужно производить достаточно быстро, поскольку показания прибора все время меняются. Результаты занести в таблицу ( $\alpha$ ).
- За 20 минут до окончания измерений извлечь раствор из термостата и оставить охлаждаться. Можно немного охладить его под струей воды.
- После последнего измерения вылить раствор из поляриметрической трубки в раковину. Убедиться, что охлаждаемый раствор принял комнатную температуру (записать показания термометра) и заполнить раствором поляриметрическую трубку. Поместить трубку в поляриметр и произвести пять отсчетов. Результаты занести в таблицу ( $\alpha_{\infty}$ ).
- Вылить раствор, тщательно промыть поляриметрическую трубку дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой. (Кислота разъедает металлические части прибора).
- Еще раз проверить ноль прибора без поляриметрической трубки. Если он не совпадает с исходным, взять среднее значение.
- Используя приведенные ниже справочные данные, сделайте вывод о наличии/отсутствии побочной реакции.

- Произведите необходимые расчеты. Постройте график зависимости  $\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right)$  от времени. Обработайте данные по методу наименьших квадратов. Оцените константу скорости реакции.

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Длина поляризметрической трубки  $d = 19$  см.

Погрешность показания прибора  $0.05^\circ$ .

Удельное вращение плоскости поляризации:

	Сахароза	Глюкоза	Фруктоза
$[\alpha]_D^{20}$	+ 66.55	+52.7	-91.9

Эта величина зависит от температуры, длины волны поляризованного света и природы растворителя. Для смеси оптически активных веществ угол вращения равен сумме углов вращения для каждого оптически активного вещества. Данные приведены для водных растворов при температуре  $20^\circ\text{C}$ ; длина волны 589.3 нм (желтая линия D натриевого спектра). В интервале температур  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  температурную поправку для удельного вращения плоскости поляризации можно не вводить.

Для растворов угол вращения плоскости поляризации  $\alpha$  прямо пропорционален толщине слоя раствора  $d$  и концентрации активного вещества  $C$ :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot d \cdot C.$$

Поскольку фруктоза сильно вращает плоскость поляризации влево, реакция кислотного гидролиза сахарозы сопровождается поворотом угла вращения вплоть до отрицательных значений. Отсюда происходят термины «инверсия» и «реверсия».

При технологической или биотехнологической переработке биомассы инверсия ди- и трисахаридов является отдельной стадией. Она следует за предгидролизом и основным гидролизом и иногда называется заключительным гидролизом. Инверсию ди- и трисахаридов выделяют при промышленном гидролизе биомассы в отдельную стадию с целью повышения выхода моносахаридов, т.к. для этого требуются условия, существенно отличающиеся от условий, необходимых для проведения основного гидролиза. В условиях основного гидролиза наблюдается

реверсия моносахаридов, снижающая их выход. По мере увеличения объемов гидролиза биомассы и разработки новых (био)технологий в этой области возрастает интерес к особенностям стадии инверсии и сопряжению ее со стадией основного гидролиза.

**Оптическая активность.** Световые волны относятся к поперечным волнам: колебания происходят в плоскости, перпендикулярной направлению луча. У естественного луча колебания происходят во всех плоскостях, перпендикулярных его направлению. У поляризованного луча колебания происходят только в одной плоскости. Перпендикулярную к ней плоскость называют плоскостью поляризации. Вещества, способные поворачивать плоскость поляризации, называют оптически активными. Оптически активны хиральные молекулы (не имеющие плоскости зеркальной симметрии и центра инверсии). Их оптическая активность связана с электронной поляризуемостью, в частности с особенностями наводимых в молекуле электрического и магнитного дипольных моментов.

Оптическая схема поляриметра представлена на рис. 3.

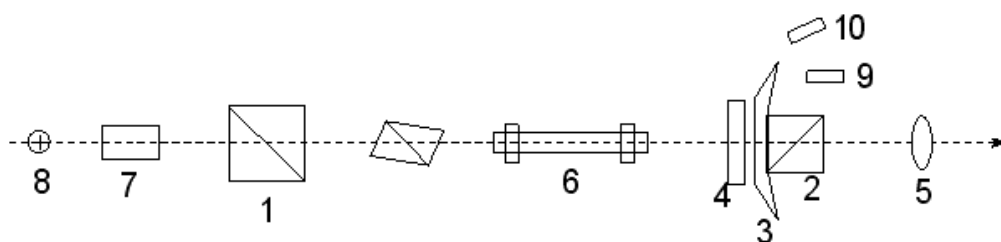


Рис 3. Оптическая схема поляриметра: 1 – поляризатор, 2 – анализатор, 3 – указатель, 4 – лимб, 5 – окуляр, 6 – поляриметрическая трубка, 7 – светофильтр, 8 – источник света, 9 – лупа, 10 – зеркало

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Биомасса как органическое сырье. Химическая и биотехнологическая переработка биомассы.
2. Кислотная инверсия сахаров как одна из стадий переработки биомассы.
3. Оптически активные вещества.
4. Механизм и кинетика кислотной инверсии сахарозы и реверсии инвертозы.
5. Основные принципы поляриметрического изучения этих реакций.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1–3, 6, 18–20]

**Поляриметрическое изучение закономерностей инверсии сахарозы**

ФИО \_\_\_\_\_;  
 группа \_\_\_\_\_;  
 дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Концентрация раствора сахарозы \_\_\_\_\_.

Кислота \_\_\_\_\_ . Концентрация кислоты \_\_\_\_\_.

	Угол вращения					
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	4 изм.	5 изм.	среднее
Исходный раствор						$2\alpha_0 =$
Раствор после термостата						$\alpha_\infty =$

t, мин	Угол вращения				$\alpha - \alpha_0$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	$\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right)$	$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right)$
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	среднее ( $\alpha$ )				
10								
20								
30								
40								
50								
70								
90								

**Поляриметрическое изучение закономерностей  
реверсии инвертозы**

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Концентрация растворов глюкозы и фруктозы \_\_\_\_\_.

Кислота \_\_\_\_\_ . Концентрация кислоты \_\_\_\_\_ .

	Угол вращения					
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	4 изм.	5 изм.	среднее
Исходный раствор глюкозы						
Исходный раствор фруктозы						
Эквимольная смесь						$2\alpha_0 =$
Раствор после термостата						$\alpha_\infty =$

t, мин	Угол вращения				$\alpha - \alpha_0$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	$\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right)$	$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}\right)$
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	среднее ( $\alpha$ )				

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ СЛОЖНОГО ЭФИРА.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Изучить при четырех различных температурах кинетику щелочного гидролиза метилацетата и определить энергию активации реакции; для одной из этих температур сравнить кинетику щелочного гидролиза с кинетикой кислотного гидролиза.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- Следует избегать попадания кислоты и щелочи на кожу и слизистые оболочки.
- В случае попадания кислоты или щелочи на кожу или слизистые оболочки сразу же смыть струей воды.
- Отбор жидкостей следует производить только с помощью груши.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя два этапа:

- щелочной гидролиз;
- кислотный гидролиз.

### **Щелочной гидролиз**

К началу выполнения работы необходимо иметь лед и дистиллированную воду, не содержащую углекислого газа.

Изучение кинетики щелочного гидролиза сложного эфира проводится при температурах 20, 25, 30 и 35 °С. При температуре 30 °С параллельно проводится изучение кислотного гидролиза.

При каждой температуре щелочной гидролиз проводится следующим образом:

- Включают термостат и задают температуру опыта.
- Лед помещают в контейнер, чтобы в нем образовалась смесь воды со льдом.
- 70 мл раствора сложного эфира в воде (~0.01 н) помещают в чистую сухую колбу.
- 70 мл раствора гидроксида натрия в воде (~0.015 н) помещают в чистую сухую колбу.



- Колбы закрывают парафинированными пробками (при их отсутствии можно воспользоваться корковыми) и помещают в термостат, подвесив к ним груз.
- В 4 колбочки наливают по 10 мл дистиллированной воды, не содержащей углекислого газа, и помещают их в охлаждающую смесь.
- В две колбочки помещают по 15 мл воды, не содержащей углекислого газа, и по 5 мл исходного раствора щелочи. Пробы титруют 0.05 н соляной кислотой в присутствии метилоранжа ( $n_0$ ). Это можно сделать один раз; не обязательно в начале.
- Через 10-15 мин после помещения колб в термостат раствор щелочи выливается в раствор эфира, при этом колбу с раствором эфира из термостата не вынимают. **Засекают время.**
- Пробы по 10 мл отбирают через 10, 20, 40 и 70 минут; каждый раз отбирается две пробы.
- Пробы необходимо быстро перенести в колбочки с охлажденной дистиллированной водой и оттитровать 0.05 н соляной кислотой в присутствии метилоранжа ( $n_t$ ).
- После обработки первой и второй проб в охлаждающую смесь помещают две колбочки с дистиллированной водой (по 10 мл) для обработки третьей пробы, а после обработки третьей – две колбочки для обработки четвертой.
- **Оставшуюся смесь растворов эфира и щелочи оставляют до следующего занятия.** Смесь остается вне термостата, но для получения последней точки на следующем занятии ее необходимо снова поместить в термостат при температуре опыта и через 10-15 минут оттитровать оставшуюся щелочь ( $n_\infty$ ).

### **Представление результатов**

1. Результаты для каждой температуры  $T$  заносят в таблицу:

$T=$

$t$	$n_t$	$n_t - n_\infty$	$\ln(n_t / (n_t - n_\infty))$	$k$

$n_0$  – объем кислоты, израсходованной на титрование исходного раствора щелочи;

$n_t$  – объем кислоты, израсходованной на титрование проб;

$n_\infty$  – объем кислоты, израсходованной на титрование последней пробы после завершения реакции.

2. Значение константы для каждого значения времени  $t$  вычисляют по формуле

$$k_t = \frac{1}{t} \frac{V}{n_\infty N} \ln \frac{n_t (n_0 - n_\infty)}{n_0 (n_t - n_\infty)},$$

где  $N$  – нормальность кислоты, взятой для титрования,  $V$  – объем пробы.

3. Вычисляют среднее значение константы.
4. Строят график в координатах  $\ln(n_t/(n_t - n_\infty)) - t$ ; проверяют линейность зависимости; из наклона находят константу скорости; сравнивают ее со средним вычисленным значением.
5. Зависимость найденных констант скорости от температуры представляют в виде таблицы

$T$	$1/T$	$k$	$\ln k$

и в виде зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ . Из графика находят энергию активации  $E$  и предэкспоненту  $A$ .

6. Если эксперимент выполнен недостаточно тщательно и прямую провести не удастся, по каждой паре полученных точек рассчитывают энергию активации по формуле

$$E = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

и берут среднее значение.

### **Кислотный гидролиз**

Изучение кинетики кислотного гидролиза сложного эфира проводится при температуре 30 °С параллельно с изучением щелочного гидролиза. **Поэтому важно спланировать работу так, чтобы отбор и титрование проб в двух экспериментах не налагались друг на друга.**

Кислотный гидролиз проводится следующим образом:

- Термостат включен, и температура опыта установлена.
- Лед помещен в контейнер.
- 70 мл соляной кислоты (~0.05 н) помещают в чистую сухую колбу. Колбу закрывают парафинированной пробкой (при их отсутствии)

можно воспользоваться корковыми) и помещают в термостат, подвесив груз.

- В 6 колбочек наливают по 10 мл дистиллированной воды, не содержащей углекислого газа, и помещают их в охлаждающую смесь.
- В две колбочки помещают по 15 мл воды, не содержащей углекислого газа, и по 5 мл исходного раствора щелочи. Пробы титруют 0.05 н соляной кислотой в присутствии метилоранжа ( $n_0$ ). Это можно сделать один раз; не обязательно в начале.
- Через 10-15 мин в колбу с соляной кислотой вливают 2 мл сложного эфира, при этом колбу из термостата не вынимают. **Засекают время.**
- Первые две пробы по 3 мл отбирают сразу же. Пробы необходимо быстро перенести в колбочки с охлажденной дистиллированной водой и оттитровать 0.05 н раствором гидроксида натрия в присутствии метилоранжа ( $n_t$ ).
- Затем пробы по 3 мл отбирают через 10, 30, 60 и 120 минут; каждый раз отбирается две пробы.
- После обработки первой, второй и третьей проб в охлаждающую смесь помещают две колбочки с дистиллированной водой (по 10 мл) для обработки четвертой пробы, а после обработки четвертой – две колбочки для обработки пятой.
- **Оставшуюся смесь растворов эфира и кислоты оставляют до следующего занятия.** Смесь остается вне термостата, но для получения последней точки на следующем занятии ее необходимо снова поместить в термостат при температуре опыта и через 10-15 минут оттитровать оставшуюся щелочь ( $n_\infty$ ).

### **Представление результатов**

1. Результаты заносят в таблицу:

$t$	$n$	$\Delta_t$	$\Delta_\infty - \Delta_t$	$\ln(\Delta_\infty - \Delta_t)$	$k$

$n$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование соответствующей пробы,

$$\Delta_t = n_t - n_0,$$

$$\Delta_\infty = n_\infty - n_0.$$

2. Значение константы для каждого значения времени  $t$  вычисляют по формуле

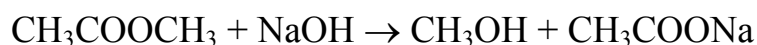
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta_{\infty}}{\Delta_{\infty} - \Delta_t}.$$

3. Вычисляют среднее значение константы.  
4. Строят график в координатах  $\ln(\Delta_{\infty} - \Delta_t) - t$ ; проверяют линейность зависимости; из наклона находят константу скорости; сравнивают ее со средним вычисленным значением.

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Вывод расчетных формул

#### Щелочной гидролиз



описывается кинетическим уравнением второго порядка. Для схематической записи реакции

Э + Щ → продукты

уравнение при избытке щелочи имеет вид

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{w_0 - \varepsilon_0} \right) \ln \left( \frac{\varepsilon_0 (w_0 - x)}{(\varepsilon_0 - x) w_0} \right),$$

где  $\varepsilon_0$  и  $w_0$  – начальные концентрации эфира и щелочи, соответственно;  $x$  – количество разложившегося эфира.

Начальная концентрация щелочи составляет

$$w_0 = n_0 N / V,$$

где  $N$  – нормальность взятой для титрования кислоты;  $n_0$  (мл) – объем кислоты, израсходованной на титрование исходного объема щелочи;  $V$  – объем пробы.

Концентрация щелочи к моменту времени  $t$  равна

$$(w_0 - x) = n_t N / V,$$

где  $n_t$  (мл) – объем кислоты, израсходованной на титрование пробы, отобранной через время  $t$  после начала реакции. Две параллельные пробы

берутся для контроля. В уравнение следует подставлять результат первого титрования, а по второму судить о его достоверности. При сильном расхождении результатов второй может использоваться, если при обработке всей совокупности данных становится понятно, что первый ошибочен и выпадает.

Начальная концентрация эфира равна

$$\varepsilon_0 = (n_0 - n_\infty)N/V,$$

где  $n_\infty$  – объем кислоты, израсходованной на титрование последней пробы (после полного завершения реакции).

Концентрация эфира к моменту времени  $t$  составляет

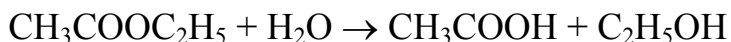
$$(\varepsilon_0 - x) = (n_t - n_\infty)N/V = \{[(n_0 - n_\infty)N - (n_0 - n_t)N]/V\}.$$

Окончательно получаем расчетную формулу

$$k_t = \frac{1}{t} \frac{V}{n_\infty N} \ln \frac{n_t(n_0 - n_\infty)}{n_0(n_t - n_\infty)}.$$

### Кислотный гидролиз

Каталитическая реакция кислотного гидролиза сложного эфира в соответствии с уравнением



является бимолекулярной реакцией. Поэтому должно было бы выполняться уравнение

$$-\frac{d\varepsilon}{dt} = k_1 \cdot \varepsilon \cdot \nu,$$

где  $\varepsilon$  и  $\nu$  – текущие концентрации эфира и воды, соответственно. Но поскольку вода, выполняющая также роль растворителя, находится в большом избытке, то ее убылью в ходе реакции можно пренебречь и включить концентрацию воды в константу:

$$-\frac{d\varepsilon}{dt} = k \cdot \varepsilon, \quad \text{где} \quad k = k_1 \nu.$$

Таким образом, экспериментальные результаты по гидролизу сложного эфира в присутствии кислоты следует обрабатывать по кинетическому уравнению первого порядка

$$k = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - x} \right),$$

где  $\varepsilon_0$  – начальная концентрация эфира,  $x$  – концентрация разложившегося эфира.

Начальная концентрация эфира пропорциональна величине

$$\Delta_\infty = n_\infty - n_0,$$

где  $n_0$  и  $n_\infty$  – объемы раствора гидроксида натрия, израсходованные на титрование первой и последней проб, соответственно. Две параллельные пробы берутся для контроля. В уравнение следует подставлять результат первого титрования, а по второму судить о его достоверности. При сильном расхождении результатов второй может использоваться, если при обработке всей совокупности данных становится понятно, что первый ошибочен и выпадает.

Концентрация эфира, гидролизовавшегося ко времени  $t$ , пропорциональна величине  $\Delta_t = n_t - n_0$ , где  $n_t$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование пробы, отобранной в момент времени  $t$ .

Окончательно получаем расчетную формулу:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta_\infty}{\Delta_\infty - \Delta_t}.$$

(При таком расчете нет необходимости знать концентрацию раствора щелочи, применяемой при титровании).

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

8. Основные виды катализа.
9. Особенности кислотно-основного катализа.
10. Примеры катализаторов.
11. Механизм основного гидролиза.
12. Механизм кислотного гидролиза.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[3–5, 20]

### Каталитический гидролиз сложного эфира

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Табличная информация:

Четыре таблицы результатов для щелочного гидролиза (20, 25, 30 и 35 °C)

T=

$t$	$n_t$	$n_t - n_\infty$	$\ln(n_t/(n_t - n_\infty))$	$k$

Таблица результатов для кислотного гидролиза

$t$	$n$	$\Delta_t$	$\Delta_\infty - \Delta_t$	$\ln(\Delta_\infty - \Delta_t)$	$k$

Зависимость найденных констант скорости от температуры

$T$	$1/T$	$k$	$\ln k$

Графическая информация:

четыре графика зависимости  $\ln(n_t/(n_t - n_\infty)) - t$ ,

график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ ,

график зависимости  $\ln(\Delta_\infty - \Delta_t) - t$ .

E =

A =

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЕДКОГО НАТРА И ХЛОРА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Изучить на модельной установке основные закономерности электрохимического производства едкого натра и хлора, проанализировать газовую и жидкую фазы.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- Хлор ядовит. В частности, может вызвать воспаление слизистой оболочки дыхательных путей и отравление организма. Поэтому электролиз может проводиться только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. При проведении электролиза не следует наклоняться над электролитической ванной.
- В ходе электролиза на катоде выделяется водород. Поблизости не должно быть открытого огня.
- Арсенит натрия (применяемый при анализе жидкой фазы) ядовит. Растворы, содержащие этот реактив, можно сливать только в специальную склянку.
- Отбор жидкости следует производить только с помощью груши.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя три основных этапа:

- проведение электролиза;
- анализ газовой фазы (в ходе электролиза);
- анализ жидкой фазы (по завершении электролиза).

### **Электролиз**

Схема лабораторной установки с электролизером колокольного типа для электрохимического получения NaOH и Cl<sub>2</sub> показана на рис. 1.



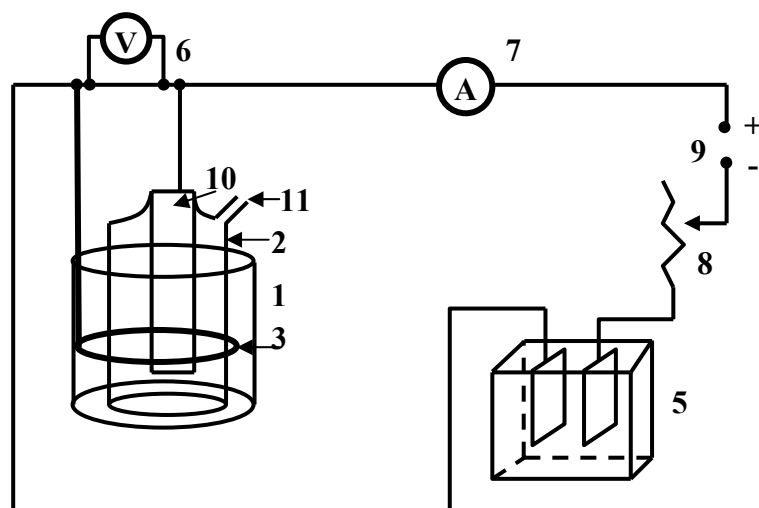


Рис. 1. Схема модельной установки: 1 – электролизер; 2 – колокол; 3 – железный катод (кольцо); 5 – медный кулонометр; 6 – вольтметр (на 5–10 В); 7 – амперметр (на 5 А); 8 – реостат; 9 – выпрямитель; 10 – графитовый анод; 11 – отвод  $\text{Cl}_2$

1. Зачистить и взвесить электроды медного кулонометра.
2. Собрать установку в соответствии с приведенной схемой. Преподаватель проверяет правильность сборки.
3. Налить в электролизер 250 мл раствора  $\text{NaCl}$  с концентрацией 305-310 г/л. Уровень электролита должен быть выше катода.
4. Заметить время. Включить выпрямитель. Силу тока установить в интервале 2–2.5 А (по указанию преподавателя).
5. Через каждые 15 минут измерять напряжение на электролизере ( $U_{\text{практ}}$ ).
6. Через 1.5 часа провести анализ газовой фазы.
7. Время проведения электролиза 2-3 часа (по указанию преподавателя).
8. После выключения установки содержимое электролизера отфильтровать в чистую сухую емкость, записать объем, плотно закрыть. Анализ жидкой фазы проводится на следующем занятии.
9. Просушить и взвесить электроды кулонометра.

### **Анализ газовой фазы**

В ходе анализа газовой фазы количественно определяется содержание в ней  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Схема газоанализатора показана на рис. 2. В поглотительной склянке 3 находится запирающая жидкость; в поглотительных сосудах 6–9 – растворы тиосульфата натрия, йодида калия, гидроксида калия и щелочного раствора пирогаллола.

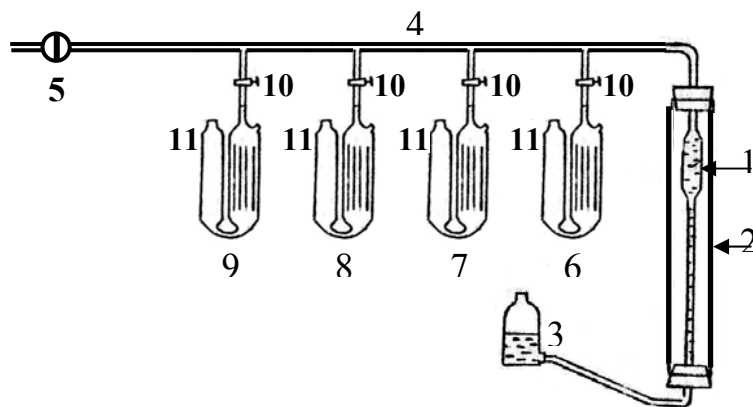


Рис. 2. Схема газоанализатора: 1 – газоизмерительная бюретка; 2 – водяная рубашка; 3 – уравнивательная склянка; 4 – гребенка; 5 – трехходовый кран; 6–9 – поглотительные сосуды; 10 – краны; 11 – емкости с поглотительными жидкостями

1. Проверка герметичности системы. При открытых кранах 10 переключить кран 5 на атмосферу и, поднимая уравнивательную склянку, заполнить бюретку запирающей жидкостью до верхней метки. Затем закрыть кран 5 и опустить уравнивательную склянку. Если система герметична, уровни жидкостей в поглотительных сосудах сначала немного опустятся, а затем меняться не будут. В противном случае краны следует смазать тщательнее.
2. Выставление уровней в поглотительных сосудах. Уровень жидкости в каждом поглотительном сосуде нужно довести до метки. Закрыть краны 10 всех поглотительных сосудов. Установить поглотительную склянку на один уровень с раствором первого поглотительного сосуда. Открыть кран 10 (остальные краны закрыты). Опустить уравнивательную склянку вниз. При этом уровень в поглотительном сосуде повышается за счет разрежения в бюретке. Закрыть кран 10 и перейти к следующему поглотительному сосуду.
3. Снова переключить кран 5 на атмосферу и заполнить бюретку запирающей жидкостью до верхней метки.
4. Переключить кран 5 на электролизер и, опуская уравнивательную склянку, затянуть в бюретку 100 мл исследуемого газа. Закрыть кран 5.
5. Последовательность растворов при анализе газовой фазы: тиосульфат натрия – йодид калия – гидроксид калия – щелочной раствор пирогаллола.
6. Открыть кран 10 на сосуде с тиосульфатом натрия. Поднимая и опуская уравнивательную склянку, переводить исследуемый газ в поглотительный сосуд и обратно в бюретку до постоянства объема. (Ориентировочно эту

операцию нужно повторить 8-10 раз). Довести уровень жидкости в поглотительном сосуде до метки, как описано выше. Замерить объем газа в бюретке. Для проверки полноты поглощения все повторить. Зафиксировать в лабораторном журнале поглощенный объем. (Обратите внимание, что у измерительной бюретки есть две шкалы: одна указывает поглощенный объем, вторая – оставшийся).

7. Аналогично определить объем газа, поглотившегося во втором, третьем и четвертом поглотительных сосудах. Во втором сосуде поглощается остаточный хлор, в третьем – углекислый газ, в четвертом – кислород.

### **Анализ жидкой фазы**

Проводится на втором занятии. Жидкая фаза анализируется на содержание NaOH, NaCl, NaClO и NaClO<sub>3</sub>.

#### **Определение NaOH**

- Отобрать пипеткой 2.5 мл анализируемой жидкой фазы в коническую колбу.
- Прибавить 15-20 мл дистиллированной воды.
- Прибавить несколько капель 0.1 м раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для удаления NaClO во избежание разрушения индикатора.
- Титровать в присутствии метилоранжа 0.1 моль/л HCl до перехода желтой окраски в слабо-розовую.
- Рассчитать концентрацию NaOH в жидкой фазе в г/л.

#### **Определение NaCl**

- Концентрация NaCl определяется в исходном растворе и в жидкой фазе после электролиза.
- Анализируемый раствор разбавить в 40 раз. Отобрать пипеткой 2.5 мл анализируемого раствора в мерную колбу на 100 мл и довести дистиллированной водой до метки.
- Отобрать 5 мл в коническую колбу и добавить
  - немного дистиллированной воды;
  - 3-4 капли 1 м раствора HNO<sub>3</sub> (для нейтрализации щелочи до pH 3-3.5);
  - 5-6 капель насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub> (для нейтрализации избытка HNO<sub>3</sub> до pH ~7.5);
  - несколько капель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для разрушения гипохлорита.

- Добавить 4 капли 5% раствора  $K_2CrO_4$  и титровать (постоянно взбалтывая) 0.05 м раствором  $AgNO_3$  до появления не исчезающего осадка оранжевого цвета.
- Рассчитать концентрацию  $NaCl$  в г/л. Объем раствора  $AgNO_3$ , связанного  $K_2CrO_4$  (4 капли), составляет 0.2 мл.

### Определение $NaClO$

- Отобрать пипеткой 25 мл раствора в коническую колбу.
- Прилить из бюретки 50 мл 0.01 м раствора арсенита натрия и дать постоять 10 мин.
- Добавить 1-2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализовать 30% раствором уксусной кислоты.
- Добавить 1 мл насыщенного раствора  $NaHCO_3$ , 1 мл крахмала и титровать раствором йода 0.01 моль/л до слабо-синей окраски.
- Рассчитать концентрацию  $NaClO$  в г/л.

### Определение $NaClO_3$

- Отобрать пипеткой 50 мл исследуемого раствора в коническую колбу на 500 мл.
- Прибавить 3-5 мл  $H_2O_2$ , дать постоять 5 мин, затем прокипятить в течение 5 мин.
- Прибавить 25 мл раствора соли Мора 0.1 моль/л, кипятить 10 мин и быстро охладить, влив в колбу 200 мл холодной прокипяченной дистиллированной воды.
- Добавить 10 мл смеси Рейнгардта.
- Остаток двухвалентного железа оттитровать раствором  $KMnO_4$  0.1 моль/л до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с.
- Рассчитать концентрацию  $NaClO_3$  в г/л.

Материальный баланс по иону натрия позволяет оценить точность аналитического контроля жидкой фазы. Он составляется в виде таблицы

Приход		Расход		
Соединение	Количество Na, г	Соединение	Количество Na, г	% от исходного
NaCl		NaCl NaOH NaClO NaClO <sub>3</sub>		

Расчетные формулы. При обработке результатов анализа жидкой фазы можно использовать приведенные ниже формулы.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{V_1 \cdot 0.1 \cdot k \cdot 0.04}{V_2} 1000, \text{ где}$$

$V_1$  – объем раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;

$V_2$  – объем раствора, взятого для титрования, мл;

0.1 – концентрация HCl, моль/л;

$k$  – поправочный коэффициент концентрации HCl;

0.004 – миллиграмм-эквивалент NaOH.

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{k(V - 0.2) \cdot 0.05 \cdot 0.05846 \cdot 1000}{0.125}, \text{ где}$$

$V$  – объем раствора AgNO<sub>3</sub>, израсходованного на титрование, мл;

0.2 – объем раствора AgNO<sub>3</sub>, связанного K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (4 капли);

$k$  – поправочный коэффициент концентрации раствора AgNO<sub>3</sub>;

0.05846 – миллиграмм-эквивалент NaCl;

0.125 – объем раствора, взятый для титрования (с учетом разбавления).

$$c_{\text{NaClO}} = \frac{0.03723 \cdot 0.01(V_1 k_1 - V_2 k_2)}{V_3} 1000, \text{ где}$$

$V_1$  – объем раствора арсенита натрия, мл;

$V_2$  – объем раствора йода, израсходованного на титрование, мл;

$V_3$  – объем раствора, взятого для анализа, мл;

0.01 – концентрация растворов йода и арсенита натрия, моль/л;

$k_1, k_2$  – поправочные коэффициенты к этим концентрациям;

0.03723 – миллиграмм-эквивалент NaClO.

$$c_{\text{NaClO}_3} = \frac{0.01775 \cdot 0.1 \cdot (V_1 k_1 - V_2 k_2)}{V_3} 1000, \text{ где}$$

$V_1$  – объем раствора соли Мора, мл;

$V_2$  – объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;

$V_3$  – объем раствора, взятого для анализа, мл;

0.1 – концентрация растворов соли Мора и перманганата калия, моль/л;

$k_1, k_2$  – поправочные коэффициенты к этим концентрациям;

0.01735 – миллиграмм-эквивалент NaClO<sub>3</sub>.

## **КРИТЕРИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

**Катодный выход по току** рассчитывается как отношение массы щелочи, образовавшейся в процессе электролиза, к массе щелочи, предсказываемой законом Фарадея:

$$\eta = \frac{M_{\text{NaOH}}^{\text{практ}}}{M_{\text{NaOH}}^{\text{теор}}} 100.$$

Величина, стоящая в числителе, вычисляется на основании результатов анализа жидкой фазы по формуле

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{практ}} = c_{\text{NaOH}} V,$$

где  $V$  – объем жидкой фазы. Теоретическое значение, согласно закону Фарадея,

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{теор}} = Q E_{\text{NaOH}},$$

где  $E_{\text{NaOH}}$  – электрохимический эквивалент гидроксида натрия ( $0.414 \cdot 10^{-3}$  г/Кл),  $Q$  – количество электричества, прошедшее через электролизер. Количество электричества в принципе можно рассчитать как произведение силы тока на время:  $Q = It$ . Однако такой расчет неточен вследствие протекания побочных процессов, нестабильности силы тока в ходе электролиза и других факторов. Гораздо точнее количество электричества, прошедшее через электролизер, определяется кулонометром, т.к. выход по току меди в кулонометре близок к 100%:

$$Q = \frac{\Delta M_{\text{Cu}}}{E_{\text{Cu}^{2+}}},$$

где  $E_{\text{Cu}}$  – электрохимический эквивалент меди ( $0.3294 \cdot 10^{-3}$  г/Кл),  $\Delta M_{\text{Cu}}$  – масса выделившейся на катоде кулонометра меди.

Катодный выход по току для промышленных проточных ванн обычно выше вследствие меньшей диффузии  $\text{OH}^-$ -ионов в катодное пространство и образования меньшего количества побочных продуктов.

**Анодный выход по току** приближенно рассчитывается на основании результатов анализа газовой фазы по следующей формуле:

$$A = 100 - \frac{100 \cdot 2 \cdot (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{O}_2})}{c_{\text{Cl}_2} + 2 \cdot (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{O}_2})},$$

в которой концентрации газов выражены в объемных процентах в пересчете на безвоздушную газовую фазу. Такой пересчет удобно пояснить на примере. Например, по результатам анализа газовой фазы получены такие результаты:  $c'_{\text{Cl}_2} = 90\%$ ,  $c'_{\text{CO}_2} = 3\%$ ,  $c'_{\text{O}_2} = 2\%$ ; суммарно – 95%. Соответственно, доля азота, попадающего из воздуха, составляет 5%. Часть определенного при анализе газовой фазы кислорода также попала из воздуха. Поскольку кислорода в атмосфере примерно в 4 раза

меньше (по объему), чем азота, доля атмосферного кислорода составляет 1.25%. Таким образом, газовая фаза содержит  $5+1.25=6.25\%$  воздуха. Значит, коэффициент пересчета на безвоздушную фазу  $\chi=100/(100-6.25)$ . В результате пересчета получаем:  $c'_{\text{Cl}_2} = \chi \cdot 90\% = 96.01\%$ ,  $c'_{\text{CO}_2} = \chi \cdot 3\% = 3.19\%$ ,  $c'_{\text{O}_2} = \chi \cdot (2 - 1.25)\% = 0.8\%$ . В итоге  $A=92.32\%$ .

**Коэффициент использования энергии** рассчитывается как отношение полезно затраченной энергии к фактически затраченной:

$$\gamma = \frac{W_{\text{пол}}}{W_{\text{факт}}} 100\% = \frac{QU_{\text{теор}}\eta}{QU_{\text{факт}}} 100\% = \frac{U_{\text{теор}}\eta}{U_{\text{факт}}} 100\%.$$

Энергия рассчитывается как произведение напряжения на количество электричества, прошедшее через электролизер. Количество электричества одно и то же при вычислении числителя и знаменателя. При расчете фактически затраченной энергии используют напряжение на электролизере, которое находят усреднением всех зарегистрированных в ходе опыта значений ( $U_{\text{факт}}$ ). Полезно затраченная энергия рассчитывается, исходя из найденного ранее катодного выхода по току  $\eta$  и теоретического потенциала разложения хлористого натрия  $U_{\text{теор}}=2.17$  В.

Из приведенной формулы следует, что коэффициент использования энергии будет тем больше, чем выше выход по току и чем ниже напряжение на ванне. Омическое сопротивление при электролизе можно уменьшить, сближая катод и анод, повышая температуру электролита, устраняя утечку тока с растворами (например, отводя католит по каплям).

**Расход энергии на единицу продукта** рассчитывается по формуле

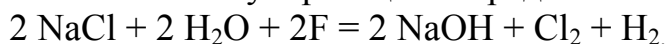
$$\omega = \frac{W_{\text{факт}}}{M_{\text{NaOH}}^{\text{практ}}} 100\%.$$

Величины, входящие в формулу, рассчитаны ранее.

**Баланс количества электричества** позволяет оценить потери, связанные с протеканием побочных реакций. Статьи прихода и расхода указаны в таблице ниже.

Расчеты по статьям прихода и расхода проводятся следующим образом.

Расход электричества на основную реакцию определяется уравнением



На образование 1 моля гидроксида натрия расходуется 1 фарадей (96500 кулонов) электричества. Количество образовавшегося гидроксида рассчитывается на основании результатов анализа жидкой фазы.

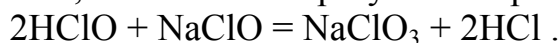
Гипохлорит натрия образуется в результате реакции  

$$\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}.$$

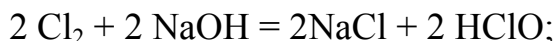
На образование 1 моля гипохлорита расходуется 2 моля гидроксида (полученных с затратой 2 F электричества).

Приход		Расход		
	Q, Кл	Статья расхода	Q, Кл	% от исходного
Количество электричества, прошедшее через электролизер (по кулонометру)		Основная реакция		
		Побочные реакции: NaClO NaClO <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		Суммарно:		
		Утечка тока		

При расчете количества электричества, расходуемого на образование хлората натрия, считают, что весь он образуется по реакции<sup>1</sup>

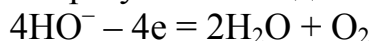


Образование обоих исходных веществ связано с затратой гидроксида натрия:

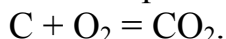


второе уравнение записано выше. В дополнение к этому гидроксид натрия расходуется на нейтрализацию HCl. В итоге суммарный расход NaOH на образование одного моля NaClO<sub>3</sub> составляет 6 молей и требует 6F электричества.

Кислород и углекислый газ образуются вследствие разряда ионов OH<sup>-</sup>



и последующего взаимодействия кислорода с материалом анода



<sup>1</sup> Такой расчет является приближенным. Существует и другой канал образования побочных продуктов. Ионы ClO<sup>-</sup> в щелочной среде разряжаются на аноде при более низком потенциале, чем хлор:  $6\text{ClO}^- + 6\text{OH}^- - 6e = 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 1.5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Атомарный кислород реагирует с графитовым анодом:  $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$  и далее  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ .



Образование 1 моля  $O_2$  или  $CO_2$  требует затраты 4 F электричества. Количество газов следует вычислять в пересчете на безвоздушную газовую фазу.

Утечка тока через элементы установки обычно невелика. В лабораторных условиях ее можно не учитывать.

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Нормальные потенциалы разложения при 18 °С.

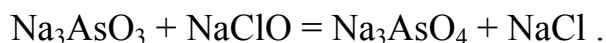
Реакция	$E^0$ , В
$Na^+ + e = Na$	- 2.714
$H_2O + e = OH^- + 0.5 H_2$	- 0.415
$H_2O - 2e = 2H^+ + 0.5O_2$	+ 0.815
$2Cl^- - 2e = Cl_2$	+ 1.359

В реальных условиях вследствие перенапряжения разряжение ионов происходит при других значениях потенциала. Величина перенапряжения зависит от материала и состояния поверхности электрода, температуры и концентрации электролита, плотности тока и др. В случае электролиза растворов хлорида натрия, варьируя эти параметры, можно получить на катоде газообразный водород или металлический натрий, а на аноде газообразный хлор или кислород. Металлический натрий выделяется на ртутном катоде. На платиновом и железном катодах выделяется водород; на железном катоде перенапряжение значительно выше. Выделение кислорода на любом электроде протекает обычно с большим перенапряжением. Напротив, для хлора перенапряжение на платине незначительно, на графите – заметно больше. При проведении процесса в промышленных масштабах из экономических соображений используют железный (или ртутный) катод и графитовый анод.

Смесь Рейнгардта: 67 г  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  + 138 мл  $H_3PO_4$  ( $\rho=1.1$ ) + 138 мл  $H_2SO_4$  ( $\rho=1.84$ ) + 500 мл  $H_2O$ .

### ***Арсенитный метод определения гипохлорита [27]***

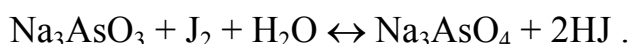
В щелочной среде гипохлорит окисляет арсенит:



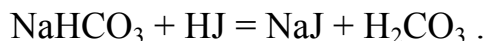
Избыток арсенита определяют йодометрически. Йод легко окисляет арсенит в щелочной среде, но реагирует при этом также и с едким натром:



Поэтому перед йодометрическим титрованием избытка арсенита необходимо нейтрализовать избыток едкого натра. Для нейтрализации применяют уксусную кислоту. Избыток ионов водорода недопустим, т.к. в кислой среде йод не окисляет арсенит вследствие того, что потенциалы системы  $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$  в  $\text{J}_2/2\text{J}^-$  почти равны. В нейтральной среде они значительно отличаются и арсенит может быть окислен йодом:



Эта реакция обратима, и для доведения ее до конца нужно связывать HJ:



При этом образуется буферная смесь с рН приблизительно 6-7.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Реакции в ходе электролиза.
2. Законы Фарадея. Инертные и активные электроды; перенапряжение; закон Нернста.
3. Реакции в ходе анализа газовой фазы.
4. Определение NaOH и NaCl в жидкой фазе.
5. Арсенитный метод определения гипохлорита.
6. Реакции в ходе определения хлората.
7. Критерии использования электрической энергии.
8. Промышленные методы получения гидроксида натрия. Применение гидроксида натрия.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1–5, 21]

**Получение едкого натра и хлора  
электрохимическим методом**

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Сила тока (А):

Напряжение (В)											Среднее

Масса электродов кулонометра (г)

	До	После	Разность
Катод			
Анод			

	Состав газовой фазы, %		
	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Экспериментальные данные			
Пересчет на безвоздушную фазу			

Объем жидкой фазы:

Состав жидкой фазы, г/л			
NaCl	NaOH	NaClO	NaClO <sub>3</sub>

Баланс по иону натрия

Приход		Расход		
Соединение	Количество Na, г	Соединение	Количество Na, г	% от исходного
NaCl		NaCl NaOH NaClO NaClO <sub>3</sub>		

Катодный выход по току:

Анодный выход по току:

Коэффициент использования энергии:

Расход энергии на единицу продукта:

Баланс количества электричества

Приход		Расход		
	Q, Кл	Статья расхода	Q, Кл	% от исходного
Количество электричества, прошедшее через электролизер (по кулонометру)		Основная реакция		
		Побочные реакции: NaClO NaClO <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
		Суммарно:		
		Утечка тока		

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЕДКОГО НАТРА КАУСТИФИКАЦИЯ СОДЫ ИЗВЕЩЬЮ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Изучить основные закономерности химического производства едкого натра путем каустификации соды известью, методы анализа исходных и конечных продуктов.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- Следует избегать попадания едкого щелочного раствора на тело и особенно в глаза. В случае попадания немедленно промыть большим количеством воды, затем – при необходимости – раствором борной кислоты и снова водой.
- Соблюдать безопасность при работе с электроприборами.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя три основных этапа:

- анализ исходных веществ;
- процесс каустификации;
- анализ продукта.

### **Анализ исходных веществ**

Исходными веществами являются технические сода и известь.

Анализ извести проводится с целью определения содержания активного вещества<sup>2</sup>.

1. Взять две навески извести по 0.1 г.
2. Каждую навеску перенести в коническую колбу, прибавить 50 мл дистиллированной воды и тщательно перемешать.
3. Прибавить несколько капель раствора фенолфталеина и титровать раствором HCl 0.1 моль/л. Титровать нужно медленно, т.к. известь

---

<sup>2</sup> При анализе сырья в промышленных масштабах первым шагом анализа является измельчение и отбор средней пробы методами квартования и вычерпывания. Квартование: пробу насыпают в виде конуса, разворачивают конус при помощи деревянной лопатки в круг, круг делят на четыре части и берут одну из них для дальнейшей работы. После сокращения пробы до 2 кг используют метод вычерпывания. Пробу наносят равномерным тонким слоем на плоскую поверхность, делят специальной решеткой на 15-20 квадратов со стороной 50 мм и отбирают из каждого квадрата материал шпателем.

плохо растворяется в воде и переходит в раствор по мере титрования. Титрование закончено, если исчезнувшая розовая окраска не появляется вновь в течение 3 мин.

4. Вычислить содержание активного вещества в навеске в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Далее необходимо приготовить 200 г 15 % раствора соды. Раствор готовится в конической колбе при нагревании. В дальнейшем этот раствор будет использован для проведения процесса каустификации. Часть приготовленного раствора отбирают и анализируют на содержание карбоната и бикарбоната натрия. Измеряют мерным цилиндром объем оставшегося раствора соды.

1. 10 мл охлажденного раствора поместить в мерную колбу на 100 мл и довести до метки дистиллированной водой.
2. Отобрать 10 мл раствора в колбу для титрования.
3. Добавить немного дистиллированной воды, несколько капель раствора фенолфталеина и титровать раствором  $\text{HCl}$  0.1 моль/л до исчезновения розовой окраски.
4. В ту же колбу добавить несколько капель метилоранжа и титровать до перехода желтой окраски в розовую.
5. Рассчитать содержание в растворе карбоната и бикарбоната натрия. Карбонат натрия титруется в присутствии фенолфталеина:



гидрокарбонат – в присутствии метилоранжа:



Рассчитать количество технической извести  $\text{CaO}_{\text{техн}}$ , необходимое для каустификации, протекающей по уравнениям:



### **Проведение каустификации**

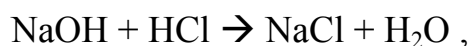
Реакция каустификации обратима. Оптимальные условия ее проведения: температура  $\sim 80^\circ\text{C}$  и концентрация раствора соды  $\sim 150$  г/л.

1. Раствор соды поместить в фарфоровый стакан емкостью 300-500 мл.
2. Прибавить рассчитанное количество извести.

3. Установить стакан на водяную баню (или термостат). Опустить в раствор мешалку.
4. Нагревать в течение 1 часа при постоянном перемешивании, поддерживая температуру внутри фарфорового стакана  $\sim 80^\circ\text{C}$ .
5. Раствор охладить и отфильтровать на воронке Бюхнера. Осадок промыть 1-2 раза дистиллированной водой, присоединить промывные воды к фильтрату и измерить суммарный объем.

### **Анализ продукта**

1. Отобрать пипеткой 10 мл фильтрата в мерную колбу на 100 мл и довести до метки дистиллированной водой.
2. Отобрать пипеткой 10 мл приготовленного раствора в коническую колбу для титрования.
3. Добавить немного дистиллированной воды, несколько капель фенолфталеина и титровать раствором  $\text{HCl}$  0.1 моль/л до исчезновения розовой окраски.
4. В ту же колбу добавить несколько капель метилоранжа и титровать до перехода желтой окраски в розовую.
5. Рассчитать содержание в растворе гидроксида и карбоната натрия. В присутствии фенолфталеина титруются гидроксид натрия и карбонат натрия:



гидрокарбонат натрия определяется в присутствии метилоранжа:



6. На основании полученных результатов рассчитать выход  $\text{NaOH}$  (в процентах от теоретического).

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Расчетные формулы. При обработке результатов анализа можно использовать следующие формулы.

Содержание  $\text{Ca(OH)}_2$  в навеске 0.1 г  $\text{CaO}_{\text{техн}}$  (%) составляет  $2.8 V$ , где  $V$  – объем израсходованной на титрование кислоты.

Анализ исходного раствора соды:

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.0106 \cdot V_1 ; \text{г/мл},$$

$c_{\text{NaHCO}_3} = 0.0084 \cdot (V_2 - V_1)$ ; г/мл, где

$V_1$  – объем р-ра HCl, израсходованной на титрование с фенолфталеином

$V_2$  – объем раствора HCl, израсходованной на титрование с метилоранжем

Анализ продукта:

$c_{\text{NaOH}} = 0.004 \cdot (V_3 - V_4)$ , г/мл,

$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.0106 \cdot V_4$ , г/мл, где

$V_3$  – объем р-ра HCl, израсходованной на титрование с фенолфталеином;

$V_4$  – объем раствора HCl, израсходованной на титрование с метилоранжем.

Расчетные формулы с учетом схемы разбавления.

Анализ исходного раствора соды:

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0.0106 \cdot V_1 \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{раствора, отобранного в мерную колбу}} \cdot V_{\text{раствора, отобраного из мерной колбы}}}$$

где  $0.0106 - 10^{-4}$  моля  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , количество г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , соответствующее 1 мл HCl (0.1 моль/л);

$$C_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.0084 \cdot (V_2 - V_1) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{раствора, отобранного в мерную колбу}} \cdot V_{\text{раствора, отобраного из мерной колбы}}},$$

где  $0.0084 - 10^{-4}$  моля  $\text{NaHCO}_3$ , количество г  $\text{NaHCO}_3$ , соответствующее 1 мл HCl (0.1 моль/л).

Анализ продукта:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0.004 \cdot (V_3 - V_4) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{раствора, отобранного в мерную колбу}} \cdot V_{\text{раствора, отобраного из мерной колбы}}},$$

где  $0.004 - 10^{-4}$  моля NaOH, количество г NaOH, соответствующее 1 мл HCl (0.1 моль/л);

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0.0106 \cdot V_4 \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{раствора, отобранного в мерную колбу}} \cdot V_{\text{раствора, отобраного из мерной колбы}}}$$

где  $0.0106 - 10^{-4}$  моля  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , количество г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , соответствующее 1 мл HCl (0.1 моль/л).



Анализ извести:

$$P_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{0.0037V}{0.1(M_{\text{Ca(OH)}_2}/M_{\text{CaO}})} 100 \quad (\%), \text{ где}$$

$M$  – молярная масса,

$0.0037 - 0.5 \cdot 10^{-4}$  моля  $\text{Ca(OH)}_2$ , количество г  $\text{Ca(OH)}_2$ , соответствующее 1 мл 0.1 М  $\text{HCl}$ .

Растворимость (г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ )

	20 °C	80 °C
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	21.5	45.8
$\text{NaHCO}_3$	9.6	17.4

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Реакция каустификации. Константа равновесия.
2. Влияние концентраций реагентов на равновесие реакции каустификации.
3. Влияние температуры на равновесие реакции каустификации.
4. Анализ исходного сырья и продуктов, подбор индикаторов.
5. Промышленные методы получения гидроксида натрия. Применение гидроксида натрия.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1–5, 21]

**Получение едкого натра**  
**Каустификация соды известью**

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

**Анализ извести**

$V_{\text{HCl}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  $V_{2\text{HCl}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  
 $\text{Ca(OH)}_2$  (г/100 г технической извести): \_\_\_\_\_

**Анализ соды**

$V_{\text{HCl, фенолфталеин}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  $V_{\text{HCl, метилоранж}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (г/мл): \_\_\_\_\_;  
 $\text{NaHCO}_3$  (г/мл): \_\_\_\_\_

Навеска технической извести, взятая для каустификации: \_\_\_\_\_

**Анализ продукта**

$V_{\text{HCl, фенолфталеин}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  $V_{\text{HCl, метилоранж}}$  (мл): \_\_\_\_\_;  
 $\text{NaOH}$  (г/мл): \_\_\_\_\_;  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (г/мл): \_\_\_\_\_

Выход продукта (%): \_\_\_\_\_

## **СТИЛОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Освоить стилоскопический метод анализа и определить содержание хрома в предложенных образцах сталей.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- Генератор, обеспечивающий получение дуги и искры, дает напряжение до 1000 В. Прибор должен быть заземлен. Нельзя прикасаться к контактам, находящимся под напряжением.
- Не следует прикасаться к оптическим частям прибора и протирать их жесткой тканью, оставляющей царапины. Первую конденсаторную линзу и линзы окуляров очищают с помощью тампона, смоченного спиртом или серным эфиром.
- Через 800 часов работы необходимо зачищать диски мелкой наждачной бумагой.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя три основных этапа:

- изучение спектра железа;
- отыскание характерных линий хрома в спектрах сплавов с известным содержанием хрома;
- анализ сплава с неизвестным содержанием хрома.

### **Подготовка стилоскопа к работе**

Стилоскоп – это прибор, специально приспособленный для визуального наблюдения спектров металлов и сплавов. Позволяет производить анализ сталей почти на все примеси (не определяются сера и фосфор). Стилоскоп обеспечивает возможность просматривать всю видимую часть спектра от фиолетовой области до красной.

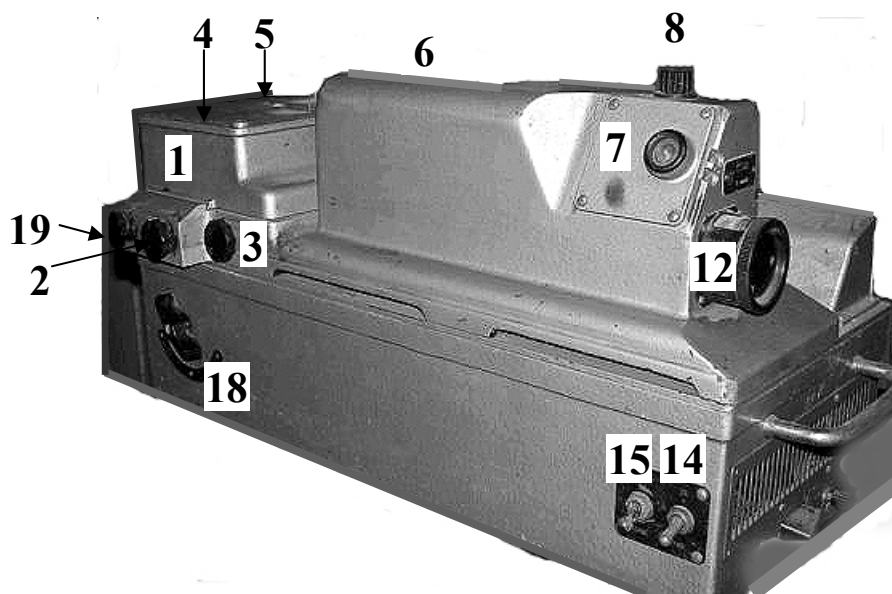


Рис. 1. Стилоскоп СЛ-IIА

1. Снять столик 1, предварительно отвернув сзади болт.
2. Зачистить электрод сравнения напильником или наждачной бумагой, вращая ручку 2 и поставить столик 1 на место, закрепив болтом.
3. Поставить переключатель 18 в положение «дуга».
4. Установить расстояние в 3 мм между электродами по шаблону. Для этого поставить шаблон в прорезь 4 на столик 1 и рукояткой 19 подвести диск электрода к шаблону до упора.
5. Зачистить исследуемый образец наждачной бумагой и закрепить на столике 1 пружинным зажимом 5.
6. Рукояткой 3 установить наилучшее направление пучков света в монохроматор.
7. Вращением рукоятки клина 8 выставить белую точку против числа «13.5».
8. Поставить тумблер 14 в положение «2А» или «4А».
9. Проверить заземление прибора (БЕЗ ЗАЗЕМЛЕНИЯ НЕ ВКЛЮЧАТЬ!).
10. Включить прибор в сеть и поставить тумблер 15 в положение «вкл».
11. Установить барабан 12 в положение «115» и вращением окуляра 7 добиться резкого изображения линий спектра.

Стилоскоп можно включать не более чем на 2–3 минуты, после этого его необходимо выключить, рукояткой 2 повернуть круговой электрод на один щелчок и снова включить.

## **Изучение спектра железа**

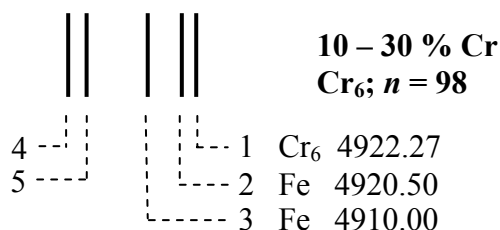
1. Зачистить железный образец наждачной бумагой и установить на столик стилоскопа.
2. Установить барабан 12 в нулевое положение.
3. Вращая барабан, просмотреть всю видимую часть спектра. Выделить характерные участки спектра, записать показания барабана 12 для начала и конца каждого такого участка.
4. Сравнить спектр с атласом.

## **Отыскание характерных линий хрома в спектрах сплавов с известным содержанием хрома**

Для выполнения этого этапа работы нужны образцы с различным известным содержанием хрома: 1%, 10%, 30%.

### Область спектра Cr<sub>6</sub>

- Установить на столик образец, содержащий 30% хрома.
- Установить барабан 12 в положение  $n=98$ , включить стилоскоп и найти три характерные линии (1–3), указанные на схеме (слева располагаются еще две линии железа 4 и 5).

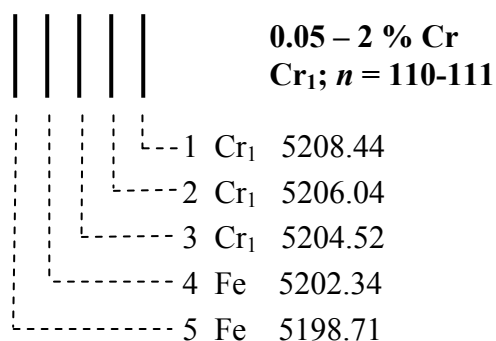


- Подвести линию хрома к указателю и записать показания барабана.
- Поставить на столик образец с содержанием хрома 1% и убедиться, что линия хрома исчезает.

***На данном участке спектра линии хрома видны только при содержании хрома 10–30%.***

### Область спектра Cr<sub>1</sub>

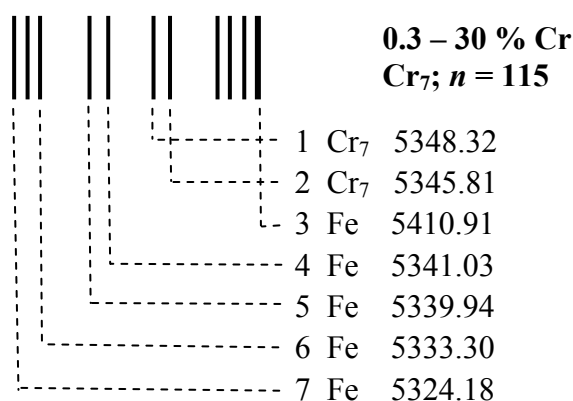
- Положить на столик образец с малым содержанием хрома.
- Барабан 12 установить в положение  $n=110-111$ .
- Включить стилоскоп и найти три указанные яркие линии хрома (они расположены слева от указателя).
- Подвести линию 1 к указателю и записать показания.



#### Область спектра Cr<sub>7</sub>

В этой области определяются две линии хрома (1 и 2) при содержании его в образце 0.3–30 %. Справа и слева располагаются характерные группы линий железа.

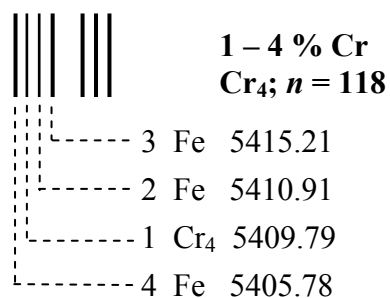
- На столик устанавливается любой из образцов.
- Положение барабана 12 *n*= 115.
- Подвести к указателю линию 1 и записать показания.



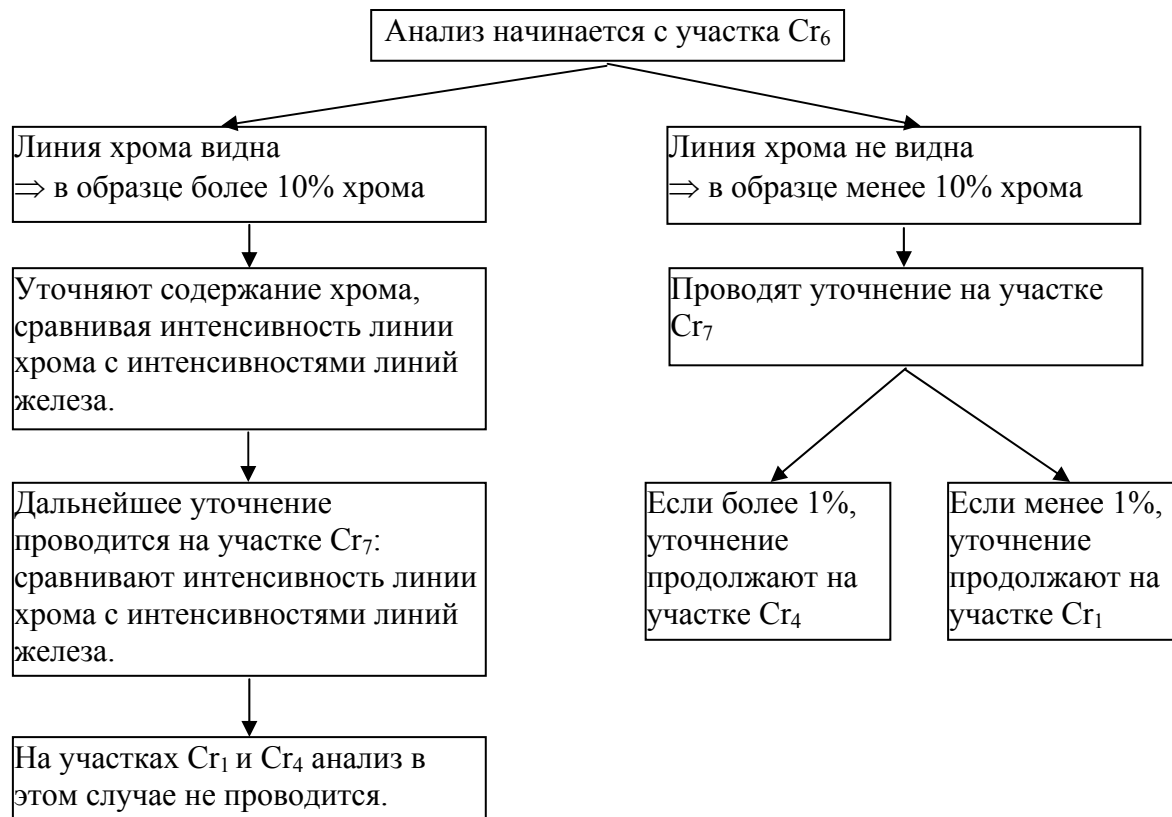
#### Область спектра Cr<sub>4</sub>

В этой области определяется одна линия хрома (1) при содержании его в образце 1–4 %. Она расположена очень близко к линии железа 2; иногда может казаться, что они сливаются. Справа от этих линий находится линия железа 3, затем еще три линии железа. Слева – линия железа 4.

- Установить на столик образец, содержащий 30% хрома.
- Положение барабана 12 *n*= 118.
- Подвести к указателю линию 1 и записать показания.



## **Анализ образцов с неизвестным содержанием хрома**



## **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Стилоскопический метод относится к группе спектральных методов анализа.

В основе эмиссионного спектрального анализа лежат два положения:

1. Атомы каждого элемента характеризуются определенным набором спектральных линий.
2. Интенсивность спектральной линии зависит от концентрации атомов в плазме разряда.

Эмиссионные спектры одного и того же образца могут быть получены с разными источниками возбуждения:

- пламя (~ 3000 °C);
- дуга (~ 5000-6000 °C);
- высоковольтная искра (~ 10000 °C).

Такие спектры отличаются друг от друга. При стилоскопическом анализе в качестве источников возбуждения используются дуга и искра.

Стилоскопический анализ – полуколичественный метод с визуальной регистрацией результатов, основанный на использовании внутреннего стандарта.

Интенсивность излучения, обусловленного переходом с уровня  $i$  на уровень  $k$ , определяется соотношением

$$I_{ik} = N_i A_{ik} h \nu_{ik} ,$$

где  $N_i$  – концентрация атомов в возбужденном состоянии  $i$ ;  $A_{ik}$  – вероятность спонтанного перехода;  $\nu_{ik}$  – частота излучения;  $h$  – постоянная Планка. Соотношение справедливо при малом самопоглощении (реабсорбции) и малом вынужденном излучении.

Серия линий спектра испускания – набор линий, соответствующих переходу электрона на данный уровень с более высоких. Самые яркие в каждой серии – первые линии. Они наиболее выигрышны при определении малых количеств элементов. Но иногда эти линии лежат в труднодоступных областях спектра, и схему анализа приходится выстраивать с использованием других линий. Важную роль в стилоскопическом анализе играют последние линии. Последняя линия находится в доступной области спектра и исчезает последней при уменьшении концентрации данного элемента. Данные о последних линиях приводятся в справочниках.

Стилоскопический анализ основан на использовании внутреннего стандарта: интенсивность линии анализируемой примеси определяется по сравнению с интенсивностью линии основного компонента, выбранной в качестве линии сравнения. Эти две линии образуют аналитическую пару. Отношение их интенсивностей достаточно устойчиво к изменению условий получения спектра при одном и том же источнике возбуждения.

При стилоскопическом анализе исследуемый образец является одним из электродов дуги. В качестве второго (т.н. постоянного) электрода логично использовать металл, составляющий основу сплава. Однако в таком электроде также могут содержаться примеси, что исказит результаты анализа. Поэтому в большинстве случаев предпочтение отдают электролитической меди. Помимо высокой степени чистоты, достоинством медных электродов является большая теплопроводность: медные электроды меньше нагреваются, не так сильно обгорают, дают более контрастный спектр.



**Оптическая схема.** Прибор построен по автоколлимационной схеме с горизонтальным расположением элементов (рис. 2).

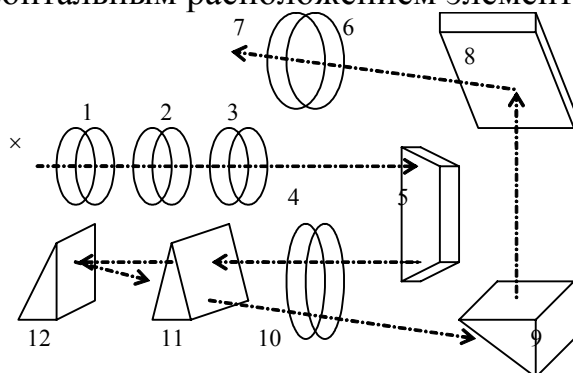


Рис. 2. Оптическая схема стилоскопа СЛ-11А

Свет от дуги при помощи трехлинзовой схемы равномерно заполняет щель 4, отражательная призма 5 направляет пучок на объектив 10 (в фокусе помещена щель). Полученный параллельный пучок попадает на диспергирующие призмы 11 и 12. Большой катет призмы 12 с преломляющим углом  $30^\circ$  посеребрен, поэтому лучи отражаются от него, проходят в обратном направлении через призмы на объектив и попадают на прямоугольную призму 9 и зеркало 8, которые направляют их в окуляр 7. В фокальной плоскости окуляра расположен фотометрический клин 6. Диспергирующая система состоит из двух призм, причем призма с преломляющим углом  $60^\circ$  закреплена на мостике неподвижно, а призма с преломляющим углом  $30^\circ$  вместе со своим мостиком может поворачиваться при помощи барабана 12 (рис. 1), вследствие чего спектр перемещается в поле зрения окуляра. При работе на стилоскопе можно рассматривать весь видимый спектр от фиолетовой области до красной. На барабане 12 нанесена равномерная шкала с ценой деления  $2^\circ$  и шкала 11 с символами химических элементов. Символами обозначены группы спектральных линий, используемые при анализе сталей на соответствующие элементы (примеси).

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Происхождение эмиссионных спектров атомов.
2. Источники возбуждения спектров при эмиссионном спектральном анализе.
3. Стилоскопический анализ. Схема стилоскопического анализа примесей в сталях.
4. Устройство и работа стилоскопа СЛ-11А.
5. Интенсивность спектральной линии; резонансные линии, последние линии, внутренний стандарт в стилоскопическом анализе.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[3–5, 22, 23]

## **Стилоскопический анализ сталей и сплавов**

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

### **Образцы с известным содержанием хрома**

Область спектра Cr<sub>6</sub>

Область спектра Cr<sub>1</sub>

Область спектра Cr<sub>7</sub>

Область спектра Cr<sub>4</sub>

### **Образцы с неизвестным содержанием хрома**

Область спектра Cr<sub>6</sub>

Область спектра Cr<sub>7</sub>

Область спектра Cr<sub>4</sub>

Область спектра Cr<sub>1</sub>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В МАГНЕЗИТАХ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**      Определить содержание оксида железа в предложенном образце огнеупорного магнезита.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- При выполнении работы используются кислоты. В случае попадания кислоты на кожу сразу же смыть струей воды.
- Нагревание стакана с пробой на песчаной бане проводить только под тягой. Внимательно следить, чтобы пары серной кислоты не выходили за пределы стакана.
- Отбор жидкостей следует производить только с помощью груши.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя следующие этапы:

- приготовление стандартных растворов;
- подготовка пробы к анализу;
- определение оптической плотности растворов.

Содержание оксидов железа в образце определяется фотоколориметрически. Метод применим при содержании оксидов до 2.5% в пересчете на железо (ГОСТ 2642.1-71).

### **Приготовление стандартных растворов**

- Градуированной пипеткой на 5 мл с ценой деления 0.02 мл отбирают 5 аликвот стандартного раствора\* (по указанию преподавателя; например, 1, 2, 3, 4 и 5 мл) и переносят каждую пробу в мерную колбу емкостью 50 мл.
- В каждую из этих колб приливают по 3 мл 30% раствора сульфосалициловой кислоты.
- С помощью 25% раствора аммиака создают в каждой колбе щелочную среду с pH 9–11 (pH проверяют по универсальной индикаторной бумаге).

---

\* Исходный стандартный раствор готовится один раз на весь семестр: 0,016 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворяют в 30 мл HCl (уд. вес 1,19) при нагревании на водяной бане. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Концентрация (титр) полученного раствора равна 0,00016 г/мл.

- Растворы в колбах доводят до 50 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### **Подготовка пробы к анализу**

- Берут навеску магнезита 0.2 г.
- Помещают ее в стакан емкостью 200-300 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной серной кислоты.
- Стакан нагревают (обязательно под тягой!) на песчаной бане до растворения пробы и испарения воды. Нагревание заканчивают, когда в стакане начинают образовываться белые пары серной кислоты.
- Содержимое стакана охлаждают и осторожно по стенкам приливают воду ( $\approx 100$  мл).
- Отфильтровывают кремниевую кислоту, раствор собирают в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
- Отбирают 20 мл полученного раствора в мерную колбу на 50 мл, приливают 3 мл 30% раствора сульфосалициловой кислоты, 25% раствор аммиака до устойчивой желтой окраски, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### **Определение оптической плотности растворов**

- Определение оптической плотности производится на фотоколориметре КФК-2. Порядок работы и оптическая схема прибора приведены ниже.
- Используют кюветы толщиной 30–50 мм для слабоокрашенных растворов и 1–3 мм для сильноокрашенных растворов.
- Каждый раствор фотоколориметрируют трижды и находят среднее значение ( $A_i$ ). Все результаты сводят в общую таблицу.
- По результатам для стандартных растворов строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации; уравнение регрессии определяется по методу наименьших квадратов.
- Используя градуировочный график, определяют концентрацию исследуемого раствора, исходя из среднего значения оптической плотности. Затем рассчитывают процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнезите.

## **Порядок работы на КФК-2 (колориметр фотоэлектрический концентрационный)**

1. Колориметр включить в сеть (220 В) за 15 минут до начала измерений. Тумблер «СЕТЬ ВКЛ» расположен на задней панели прибора. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто. При этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок. ШТОРКУ НЕ ТРОГАТЬ! (Могут выйти из строя фотоэлементы).
2. Ручку «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» установить на «1» (по черной шкале).
3. Ручки «УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО» вывести в крайнее левое положение.
4. Для достижения наименьшей погрешности в определении концентрации следует правильно выбрать длину волны, на которой будут выполняться измерения. Для этого следует профотометрировать один из приготовленных растворов на всех светофильтрах и построить график зависимости  $A = f(\lambda)$ , где  $\lambda$  – длины волн (нм), соответствующих различным светофильтрам (рис. 1). На полученной спектральной кривой следует выбрать участок, на котором оптическая плотность имеет максимальную величину. При переключениях светофильтров ручка «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» должна находиться в положении «1», а обе ручки «УСТАНОВКА 100» – в крайнем левом положении (минимальная чувствительность).

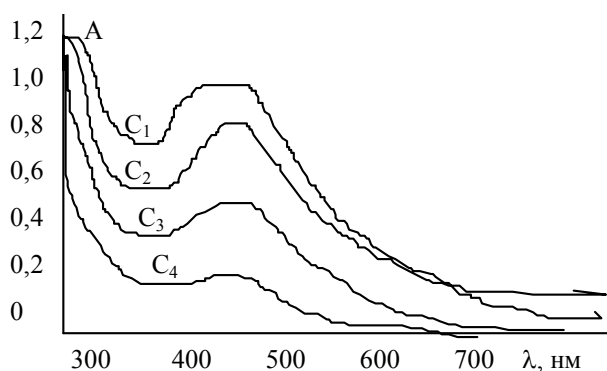


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от длины волны для разных светофильтров

5. Измерение оптической плотности:
  - а) Заполнить кювету водой или раствором сравнения, содержащим все компоненты, кроме определяемого  $\text{Fe}^{3+}$ , насухо вытереть и поставить в дальнюю секцию кюветного отделения.
  - б) Кювету с исследуемым раствором установить в ближнюю секцию.

- с) Закрыць крышку кюветнага аддзялення.
- д) Ручку «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» ўстаноўіць поочарна на «1», «2», «3».
- е) Ручкой «УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО» вывесці стрелку на мінімальнае значэнне  $A$  («0» па ніжняй шкале колориметра).
- ф) Передвинуў рукоятку на перадняй панелі прыбора, паставіць у световой пучок кювету з ісследуемым растваром і прайзвесці отсчет оптической плотности  $A$ .
- г) Аналагічна вызначаецца оптическая плотность всех прыгатовленых растворов.

### СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Вызначэнне канцэнтрацыі ісследуемого раствора  $C_x$  (г/мл) з дапамогай градуіровачнага графіка ісходзя з сярняга значэння оптической плотности ( $A_x$ ):

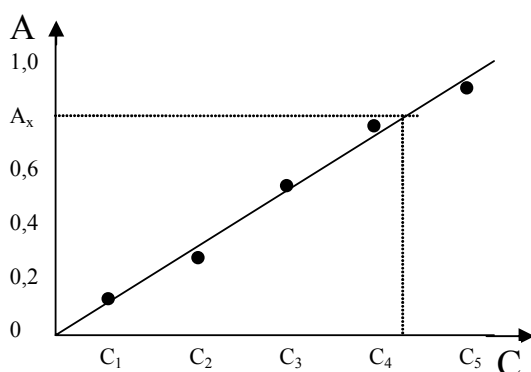


Рис. 2. Градуіровачны графік

Працэнтнае змяшчэнне  $Fe_2O_3$  ў магнезіце можна расцхнаць па формуле

$$C_{FeO} = C_x \cdot v \cdot n \cdot 100 / q ,$$

дзе  $C_x$  – титр аналізуемого вещества, г/мл;  
 $v$  – яго аб'ём (50 мл);  
 $n$  – разведение анализируемого раствора (10);  
 $q$  – навеска анализируемого вещества, г.

Магнезіты – огнеупорные материалы с огнеупорностью 2000°C и выше.

Огнеупорность – способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. Характеризуется температурой, при которой стандартный образец в форме специальной трехгранной пирамиды размягчается настолько, что высота касается основания.

Огнеупорные материалы принято делить на три группы:

- огнеупорные 1580–1770
- высокоогнеупорные 1770–2000
- высшей огнеупорности > 2000, в т. ч. магнезиты

Пример химического состава магнезита:

MgO	не менее 91%
SiO <sub>2</sub>	2 - 4%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 - 3%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 - 3%
CaO	0.5 - 2%

Содержание железа в магнезите является одним из основных факторов, определяющих их термостойкость.

Огнеупорные изделия из магнезитов широко применяются в металлургической промышленности для выстилки полов и стен мартеновских электроплавильных печей, для изготовления сталеразливочных станков и ковшей и т. д.

Фотоколориметрический метод определения железа в огнеупорах основан на образовании комплекса с сульфосалициловой кислотой. Состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой зависит от pH среды. Изменения в составе комплекса сопровождаются изменением его окраски. При pH 1.8–2.5 образуется буровато-розовый комплекс состава  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ . При pH 4–8 образуется комплекс бурого цвета состава  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ . При pH 8–11 образуется трисульфосалицилат железа  $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$  желтого цвета. Наиболее устойчивым является последний комплекс. В более щелочной среде (при  $\text{pH} \geq 12$ ) сульфосалицилат железа разлагается с образованием осадка. В щелочной среде сульфосалициловая кислота образует комплексы не только с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , но также с  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Однако, ввиду того, что комплекс с  $\text{Al}^{3+}$  бесцветен, а  $\text{Cu}^{2+}$  отсутствует в магнезите, сульфосалициловую кислоту можно применять для определения железа в магнезите.

Зависимость между концентрацией растворенного вещества, толщиной окрашенного слоя и степенью ослабления интенсивности монохроматического света выражается законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \lg(J_0 / J_t) = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где:  $J$  – интенсивность света;  $C$  – концентрация окрашенного раствора, моль/л;  $A$  – оптическая плотность;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент погашения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры и длины волны;  $l$  – толщина окрашенного слоя, см.

Действие фотоколориметров основано на выравнивании световых потоков, падающих на фотоэлементы, при помощи регулируемой щелевой диафрагмы, соединенной с отсчетным барабаном. Фототоки этих элементов имеют противоположные направления. Компенсация фототоков регистрируется нуль-гальванометром, соединенным с фотоэлементами по дифференциальной схеме. Абсолютная погрешность измерений 1%, чувствительность прибора  $\pm(0.1-0.55\%)$

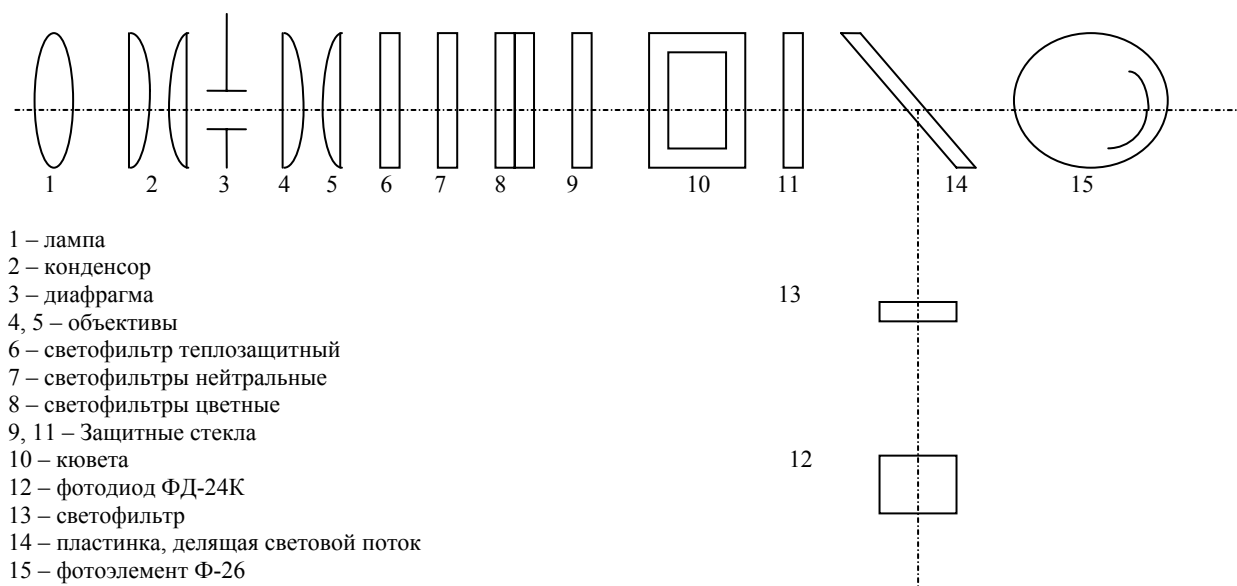


Рис. 3. Оптическая схема фотоколориметра КФК-2

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Где применяются магнезиты? Как влияет содержания железа на их свойства?
2. Принцип работы ФЭК. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Основные причины отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера. Выбор светофильтра.
3. Комплексы железа с сульфосалициловой кислотой. Выбор комплекса для анализа.
4. Основы технологии получения огнеупоров.
5. Основные свойства огнеупоров.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[2–5, 24, 25]



### **Определение оксида железа в магнезитах**

ФИО \_\_\_\_\_;

группа \_\_\_\_\_;

дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Объемы аликвот исходного стандартного раствора:

Навеска образца магнезита:

Результаты фотоколориметрических измерений

$C_i$ (г/мл)	$A_{i(1)}$	$A_{i(2)}$	$A_{i(3)}$	$A_i$
$C_1$				
$C_2$				
$C_3$				
$C_4$				
$C_5$				
$C_x$				

К отчету необходимо приложить градуировочный график

Уравнение градуировочной прямой:

Концентрация анализируемого раствора:

Содержание  $Fe_2O_3$  в образце:

## АНАЛИЗ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Освоить методы определения основных характеристик смазочных материалов.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- Смазочные масла – продукты переработки нефти – относятся к горючим материалам.
- При возгорании смазочных масел в небольших сосудах погасить пламя можно, накрыв тигель металлической крышкой или асбестовой пластиной.
- Горящее масло нельзя тушить водой.

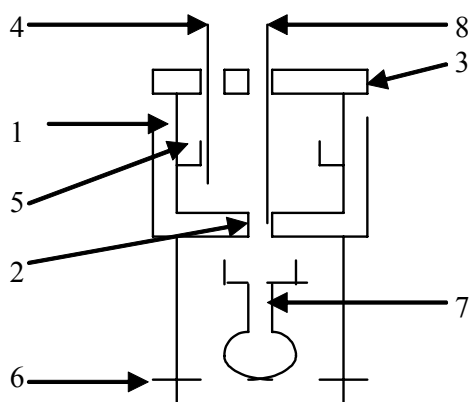
### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя три этапа:

- определение удельной вязкости;
- определение температуры вспышки и воспламенения;
- определение удельного веса.

### **Определение удельной вязкости**

Вязкость определяют по скорости истечения определенного объема масла из вискозиметра. При выполнении данной работы используется вискозиметр Энглера, показанный на рисунке.



Вискозиметр состоит из латунного сосуда (1) с тремя штифтами (5) на внутренней поверхности стенок, которые указывают уровень масла и в то же время служат для правильной установки прибора с помощью винтов (6). В центре дна сосуда расположена платиновая трубка (2), служащая для истечения жидкости. Сосуд закрывается крышкой (3), сквозь которую проходит деревянная палочка (8), плотно входящая в трубку (2), и термометр (4), который одновременно служит мешалкой для перемешивания масла. Масло вытекает в мерную колбу (7).

- Получить образец масла для исследования и уточнить температуру, при которой определяется вязкость. В зависимости от рода испытуемого масла вязкость определяется при 20, 50 или 100°C.
- Масло наливают в вискозиметр до уровня, указанного штифтами.
- Нагревают до заданной температуры при помощи водяной бани.
- Когда температура установилась, приподнимают на секунду деревянную палочку (8), чтобы заполнить маслом платиновую трубочку, и снова опускают ее.
- Под трубку (2) ставят мерную колбу (7) емкостью 200 мл.
- Перемешивают масло термометром (4), осторожно вращая крышку и контролируя температуру.
- После пятиминутной выдержки точно при заданной температуре быстро вынимают палочку (8) и одновременно включают секундомер.
- Когда колба наполнится до уровня, отмечают время истечения.
- Опыт повторяют еще два раза с новой порцией того же масла.
- В отдельном опыте определяют время истечения такого же объема воды при 20°C (водяное число вискозиметра).
- Вычисляют среднее время истечения масла; расхождения в значениях при параллельных определениях не должны превышать одной секунды.
- Относительную удельную вязкость выражают в градусах Энглера как отношение времени истечения масла при заданной температуре к времени истечения воды при 20°C.

### **Определение температуры вспышки и воспламенения**

Определение проводится в приборе Маркуссона в открытом тигле.

- Масло наливают в тигель диаметром и высотой 4 см, на внутренней стенке которого имеются две метки. При испытании масел с низкой температурой вспышки (ниже 200°C) его наливают до верхней метки, при испытании масел с высокой температурой вспышки (выше 200°C) – до нижней. Таким образом учитывается расширение масла при нагревании: уровень масла не должен подниматься близко к краю тигля, чтобы пламя горелки не оказалось слишком близко к поверхности масла.
- Тигель нагревают с помощью газовой горелки так, чтобы температура масла повышалась на 4-5°C в минуту.
- Время от времени над поверхностью масла проводя пламенем небольшой горелки, вращающейся вокруг вертикальной оси. Пламя не должно касаться поверхности масла во избежание локального перегрева.

- Температура, при которой на поверхности масла появится перебегающее голубоватое пламя, быстро гаснущее при удалении горелки, принимается за температуру вспышки. Она характеризует испаряемость масла и соответствует образованию над поверхностью достаточного для вспышки количества паров.
- Продолжают нагревание масла и фиксируют температуру, при которой масло загорается по всей поверхности и не гаснет при удалении пламени. Это температура воспламенения. (Как правило, она выше температуры вспышки на 20–50°C).

### **Определение удельного веса**

- Исследуемое масло помещают в стеклянный цилиндр диаметром 5-6 см и высотой 50 см.
- В цилиндр опускают ареометр, градуированный при 20°C по отношению к воде при 4°C.
- Через 15 минут делают отсчет по нижней черте мениска. Одновременно с этим определяют температуру масла. В случае темных масел отсчет берут по верхней черте мениска и вводят поправку, прибавляя к показаниям ареометра 0.0015 (если шкала ареометра длиннее 16 см) или 0.001 (если шкала короче 16 см).
- Для приведения к температуре 20°C на каждый градус ниже 20°C из показаний ареометра вычитается, а выше прибавляется 0.00068.

Пример:	показание ареометра при 19°C	0.90550
	поправка на мениск	0.00100
	поправка на температуру	0.00068
	удельный вес при 20°C	0.90582

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Минеральные масла являются одним из основных продуктов переработки нефти. Соответствующие дистилляты получают ректификацией под вакуумом мазута, остающегося после ректификации под атмосферным давлением продуктов крекинга нефти. Различают следующие дистилляты:

- веретенный дистиллят                    230-250 °C;
- машинный дистиллят                    260-305 °C;
- легкий цилиндрический дистиллят    315-325 °C;
- тяжелый цилиндрический дистиллят   350-370 °C.

Наряду с этим все шире используются синтетические масла, особенно при необходимости обеспечить работу в специфических условиях (очень высокие или низкие температуры, высокий вакуум и т. д.). Существуют различные виды синтетических масел: углеводородные, диэфирные, полиалкиленгликолевые, фторуглеродные, силиконовые.

Вязкость масла определяет не только качество жидкостной пленки в узлах трения, но и охлаждение трущихся деталей, уплотнение поршневых колец в цилиндре, легкость запуска двигателя и т. д.

Динамическая (абсолютная) вязкость – коэффициент внутреннего трения. Единица СИ динамической вязкости – паскаль-секунда = Н·с /м<sup>2</sup>.

Кинематическая вязкость – отношение динамической вязкости к плотности при той же температуре. Единица СИ кинематической вязкости – м<sup>2</sup>/с. (Кинематическую вязкость масел определяют в вискозиметре Пинкевича).

Относительная вязкость – отношение времени истечения масла при заданной температуре к времени истечения воды при 20°С (градусы Энглера).

Температура вспышки зависит от прибора, в котором она определяется. Температура вспышки может быть определена в приборах двух типов – в закрытом и открытом тигле. Для получения верных результатов испытуемое масло должно быть обезвожено. В приборе открытого типа температура вспышки масел на 20-30°С выше, чем в приборе закрытого типа, вследствие улетучивания части паров масла. Низкие температуры вспышки и воспламенения свидетельствуют об огнеопасности масла.

Если количество испытуемого масла ограничено, его удельный вес определяют при помощи весов Вестфалья–Мора.

По функциональному назначению различают следующие виды масел: автотракторные (автолы), авиационные, трансмиссионные, дизельные, промышленные, веретенные, машинные, цилиндрические, компрессорные, турбинные, приборные масла специального назначения и т. д.

Ниже приведен пример паспорта минерального масла.

Наименование продукта – масло автомобильное.

1.	Вязкость при 100°С	кинематическая, ССТ	12
		соответствующая ей условная, град	2.1
2.	Отношение кинематической вязкости при 50°С к кинематической вязкости при 100°С		6.5
3.	Коксуемость, %		0.3
4.	Кислородное число, мг КОН на 1 г масла		0.1
5.	Зольность, %		0.1
6.	Термоокислительная стабильность по методу Папок, мин		25
7.	Моющие свойства по ПЗВ, балл		1
8.	Коррозионность по Пинкевичу, г/м		4
9.	Цвет, мм		5
10.	Водорастворимые кислоты и щелочи		отсутств.
11.	Механические примеси, % (не более)		отсутств.
12.	Вода		отсутств.
13.	Температура вспышки в открытом тигле, °С		210
14.	Температура застывания, °С		27

Обозначения, принятые в маркировке масел:

А – автотракторное масло;

Д – дизельное масло;

К – масло сернокислотной очистки;

М – авиационное масло;

С – масло селективной очистки;

Н – масло, содержащее моющую противоокислительную или универсальную присадку;

З – масло загущенное, содержащее вязкостную присадку.

Цифры 5, 6, 9, 10, 14, 15, 20, 24 показывают, какую кинематическую вязкость имеют моторные масла при 100°С. Например, масло АКЗп-6 – автотракторное масло сернокислотной очистки, загущенное полиизобутиленом, кинематическая вязкость при 100°С равна 6 ССТ.

**КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

6. Минеральные и синтетические смазочные масла.
7. Методы очистки и переработки нефти.
8. Различные варианты крекинга нефти.
9. Определение вязкости смазочных материалов.
10. Определение температуры вспышки и воспламенения смазочных материалов.

**ЛИТЕРАТУРА**

[1–3, 26]

## **Анализ смазочных материалов**

ФИО \_\_\_\_\_;  
группа \_\_\_\_\_;  
дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Образец масла:

Температура определения вязкости:

Время истечения масла

1 измерение:

2 измерение:

3 измерение:

Среднее:

Время истечения воды (20 °C):

Относительная вязкость:

Температура вспышки:

Температура воспламенения:

Плотность:

## **АНАЛИЗ ВОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ** Освоить методы анализа жесткости и окисляемости воды, используемые в химической промышленности.

### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ**

- При попадании на кожу раствора серной кислоты следует немедленно промыть пораженное место водой, а затем смазать 5% раствором перманганата калия или 10% раствором гидрокарбоната натрия.
- При тепловых ожогах обожженную поверхность следует смазать мазью от ожогов и перевязать стерильным материалом. Пораженное место можно также обработать 5% раствором перманганата калия или спиртом.

### **ХОД РАБОТЫ**

Работа включает в себя два этапа:

- определение жесткости воды;
- определение окисляемости воды.

### **Определение жесткости воды**

- В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды.
- Приливают 0.1 н раствор HCl для удаления гидрокарбонат-ионов. Момент нейтрализации определяется по индикаторной бумаге «конго-рот» (до синей окраски).
- Пробу кипятят 5 минут для удаления CO<sub>2</sub>, в охлажденный раствор добавляют аммиачный буфер для нейтрализации избытка HCl (до красной окраски конго-рот), затем еще 5 мл аммиачного буфера для создания щелочной среды.
- Раствор медленно титруют 0.05 н раствором трилона-Б в присутствии индикатора «кислотный хром темно-синий» (эриохром) до изменения окраски раствора от фиолетово-красной до голубой.
- Вычисляют жесткость воды в мг-экв/л.



## Определение окисляемости воды

### 1. Подготовка колбы:

- В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, 5 мл 25% серной кислоты и 8-10 мл 0.01 н раствора  $\text{KMnO}_4$ .
- Смесь нагревают до кипения, кипятят 5 минут и приливают 0.01 н раствор щавелевой кислоты до обесцвечивания. Затем приливают 0.01 н раствор  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо-розового окрашивания.
- Содержимое колбы выливают и колбу не ополаскивают (!).

*Эта предварительная операция служит для окисления содержащихся на стенках посуды органических веществ, присутствие которых привело бы к ошибочным результатам.*

### 2. Определение окисляемости:

- В подготовленную колбу отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл 25% серной кислоты и 8 мл 0.01 н раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $V_1$ ).
- Содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят 10 минут с момента появления первого пузырька пара.
- Если произойдет обесцвечивание раствора, добавляют еще несколько миллилитров  $\text{KMnO}_4$ .
- К горячей жидкости приливают из бюретки (или пипетки) 10 мл 0.01 н раствора щавелевой кислоты.
- Избыток щавелевой кислоты оттитровывают 0.01 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо-розовой окраски ( $V_2$ ).

### 3. Уточнение концентрации перманганата калия (*раствор перманганата калия очень неустойчив, и каждый раз необходимо определять поправочный коэффициент K*):

- В колбу, не выливая содержимого, приливают 10 мл 0.01 н раствора щавелевой кислоты.
- Титруют 0.01 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабо-розовой окраски ( $V_3$ ).
- На основании полученных результатов ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ) рассчитывают количество израсходованного окислителя в пересчете на кислород ( $\text{мг O}_2 / \text{л H}_2\text{O}$ ).

### **СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ**

Использование воды в химической промышленности чрезвычайно разнообразно: в качестве растворителя, для механической промывки газов и твердых материалов от загрязнений, для пульпирования сыпучих материалов при их обогащении флотацией и другими мокрыми способами и т. д.

Природные воды принято делить на три вида, сильно различающиеся по наличию примесей:

1. Атмосферная вода (дождевая, снеговая), содержащая растворенные кислород, углекислый газ, оксиды азота и серы, пыль и т. д.
2. Поверхностные воды (речные, морские, озерные) содержат сверх примесей, имеющих в атмосферной воде, весьма разнообразные соли (двууглекислые, сернокислые и хлористые соли кальция, магния, натрия, калия и т. д.).
3. Подземные воды (ключевые, колодезные и др.) содержат разнообразные ионы, как и поверхностные, но обычно имеют меньше органических примесей и минеральных взвесей.

Вода, содержащая меньше 1 г солей на 1 кг воды, называется пресной, более 1 г солей на 1 кг воды – соленой.

Жесткость воды обусловлена растворенными в ней соединениями магния и кальция. При повышении температуры соли этих металлов выпадают в осадок и могут образовывать весьма прочные отложения. Жесткость во многом определяет пригодность воды для использования как в промышленных, так и в бытовых целях.

Жесткость воды подразделяют на карбонатную и некарбонатную.

Карбонатная жесткость обусловлена гидрокарбонатами кальция и магния. При нагревании воды растворенные бикарбонаты разлагаются и карбонатная жесткость существенно снижается. Величина жесткости, на которую она понижается после 10 минут кипячения воды, называется «устранимой» или «временной» жесткостью. Полного устранения бикарбонатной жесткости при кипячении не происходит вследствие того, что карбонаты кальция и магния частично растворимы в воде. Жесткость, оставшаяся после кипячения воды, называется постоянной жесткостью.

Некарбонатная (постоянная) жесткость обусловлена в основном сульфатами и хлоридами.

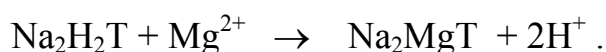
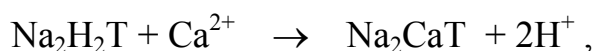
Сумма некарбонатной и карбонатной жесткости составляют общую жесткость. Общую жесткость воды выражают в виде суммы мг-экв ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. 1 мг-экв жесткости означает содержание 20.04 мг/л ионов кальция или 12.16 мг/л ионов магния.

Жесткость воды принято классифицировать следующим образом:

- мягкая вода – до 3 мг-экв/л ионов кальция и магния;
- умеренно жесткая (средняя) вода – 3–6 мг-экв/л;
- жесткая вода – более 6 мг-экв/л.

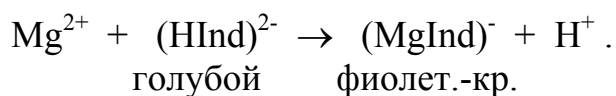
Чувствительность трилонометрического метода определения жесткости воды составляет 0.001 мг-экв/л. Этот метод применим для вод различной минерализации.

Трилон-Б – это двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенно  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$ ). В щелочной среде образует с ионами кальция и магния прочные комплексы:

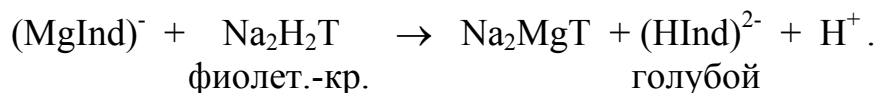


Константы нестойкости: для Ca –  $2.7 \cdot 10^{-11}$ ; для Mg –  $2.0 \cdot 10^{-9}$ .

При трилонометрическом титровании точку эквивалентности определяют, используя комплексообразующие свойства индикатора. Следует помнить, что окраска индикатора зависит также от pH, который может изменяться в ходе титрования. Для поддержания величины  $\text{pH} = 10$  в раствор добавляют буфер, состоящий из  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В умеренно щелочной среде ионы магния вызывают особенно резкий переход окраски индикатора:



После связывания всех ионов кальция трилон-Б извлекает ионы магния из соединения их с индикатором:



При этом происходит изменение окраски раствора из фиолетово-красной в голубую.

Ионы кальция не дают столь четкого изменения окраски индикатора, поэтому трилонометрически их можно определить только в присутствии ионов магния, в сумме с ними.

Если концентрация трилона-Б точно равна 0.05 н, каждый миллилитр раствора соответствует 0.05 мг-экв иона кальция. Жесткость анализируемой воды может быть вычислена по формуле

$$Ж = 0.05 \cdot K \cdot a \cdot 1000 / V \text{ (мг-экв/л)},$$

где  $V$  – объем пробы анализируемой воды (100 мл);  $a$  – объем 0.05 н раствора трилона-Б, израсходованный на титрование (мл);  $K$  – поправочный коэффициент нормальности раствора трилона-Б.

Окисляемость воды обусловлена наличием в ней органических и легкоокисляющихся неорганических веществ, например  $Fe^{2+}$ , сульфитов, нитритов,  $H_2S$  и др. Интегральной характеристикой окисляемости служит количество кислорода, расходуемого на окисление всех примесей в определенных условиях. Она выражается числом миллиграммов кислорода, израсходованного на окисление примесей, содержащихся в 1 л воды (мг  $O_2$ /л).

Концентрация  $KMnO_4$  может быть рассчитана по формуле

$$C_{KMnO} = C_{ш.к.} \cdot V_{ш.к.} / V_{KMnO} = 0.01 \cdot 10 / V_3 .$$

Поправочный коэффициент  $K$  может быть рассчитан по формуле

$$K = C_{KMnO} / 0.01 .$$

Величина окисляемости  $X$  может быть рассчитана по формуле

$$X = (V_1 + V_2 - V_3) \cdot 10 \cdot K \cdot 0.08 ,$$

где 0.08 – титр по кислороду.

Подготовка воды для производственных процессов зависит от степени ее загрязнения. Основными операциями водоподготовки являются очистка от взвешенных примесей и умягчение, в некоторых случаях – нейтрализация, дегазация, обеззараживание.

Грубое умягчение (примерно до 0.3 мг-экв/л) производят добавлением извести или едкого натра и соды, осаждая при этом  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ . Более полное умягчение (примерно до 0.03 мг-экв/л) достигают путем

осаждения примесей фосфатом натрия и магния ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ). При таком реагентном умягчении частично осаждаются также соединения кремния и железа.

Природная вода с небольшой жесткостью наиболее эффективно умягчается и обессоливается с помощью ионообменников. Например, для поглощения из воды ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  применяют катиониты: сульфоуголь, различные синтетические высокомолекулярные смолы, содержащие сульфокарбонильные и другие кислотные группы.

Приемлемость жесткости воды для различных нужд зависит от конкретных условий. Если говорить о питьевой воде, порог вкуса для иона кальция находится в диапазоне 2–6 мг-экв/л, в зависимости от соответствующего аниона, а порог вкуса для магния – значительно ниже (в отдельных случаях приемлема вода жесткостью в 10 мг-экв/л). Жесткая вода имеет горьковатый вкус и негативно воздействует на органы пищеварения, органолептические свойства воды отвечают низкому уровню. Однако мягкая вода с жесткостью менее 2 мг-экв/л имеет низкую буферную емкость и может, в зависимости от значения pH и других параметров, негативно влиять на коррозионную активность водопроводов. В зависимости от конкретных задач проводят специальную химподготовку воды с целью достижения оптимального и эффективного соотношения между жесткостью воды и ее коррозионной активностью.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Вода в химической промышленности: основные источники, сферы применения, экологические проблемы.
2. Жесткость воды: устранимая, неустраняемая; карбонатная, некарбонатная.
3. Трилонометрическое определение жесткости: химические реакции, оптимальные значения pH, мешающие ионы.
4. Окисляемость воды. Определение окисляемости воды.
5. Основные операции водоподготовки.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1–5]

## **Анализ воды в химической промышленности**

ФИО \_\_\_\_\_;

группа \_\_\_\_\_;

дата выполнения работы \_\_\_\_\_; дата сдачи отчета \_\_\_\_\_.

Номер образца воды \_\_\_\_\_

Объем трилона Б, израсходованный на титрование \_\_\_\_\_

Объемы  $\text{KMnO}_4$ :

$V_1 =$

$V_2 =$

$V_3 =$

Жесткость воды:

Окисляемость воды:

---

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Химическая технология: Курс лекций. – Великий Новгород: НовГУ, 2007.
2. Бесков В. С. Общая химическая технология. – М.: Академкнига, 2005.
3. Соколов Р. С. Химическая технология. – М.: Владос, 2000.
4. Кутепов А. М., Бондарева Т. И, Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1990.
5. Общая химическая технология / под ред. И. П. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1984.
6. Современные публикации по альтернативной энергетике можно найти на сайте <http://www.engree.com/>.

7. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – М.: Интеллект, 2010.
8. Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kubasov/welcome1.html>.
9. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004.
10. Варфаломеев С. Д., Гуревич К. Г. Биокинетика. – М.: Гранд, 1999.
11. Клесов А. А., Березин И. В. Ферментативный катализ. – М.: Изд. МГУ, 1980.
12. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1979.
13. Пригожин И., Николис Г. Познание сложного. – М.: ЛКИ, 2008.
14. Хакен Г. Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействии. – М.: УРСС, 2003.
15. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980.
16. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. – М.: Мир, 1986.
17. Баблюянец А. Молекулы, динамика, жизнь. – М.: Мир, 1990.
18. Васильев В. П. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2007.
19. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974.
20. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. – М.: Бином, 2006.
21. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: Курс лекций. – Великий Новгород: НовГУ, 2007.
22. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ. – М.: Машиностроение, 2005.
23. Зайдель А. Н. Техника и практика спектроскопии. – М.: Наука, 1972.
24. Рабухин А. И. Основы технологии керамики и огнеупоров: Учебное пособие. – М.: РХТУ, 2001.
25. Кащеев И. Д. Химическая технология огнеупоров: Учебник для вузов. – М.: Инжиниринг, 2007.
26. Остриков В. В., Нагорнов С. А., Клейменов О. А. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости: Учебное пособие. – Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-т, 2008.
27. Грошев А. П. Технический анализ. – М.: Госхимиздат, 1958.

Навчальне видання

**Тарасенко** Лоліта Миколаївна,  
**Коробов** Олександр Ісаакович.  
**Хімічна екотехнологія:**  
**лабораторний практикум із курсу «Екотехнологія».**

Російською мовою

Коректор Л. В. Мокрушина  
Комп'ютерна верстка О.І. Коробов  
Дизайн обкладинки І. М. Дончик

Підписано до друку 29.06.2010. Формат 60х84/16.  
Друк ризографічний, папір офсетний.  
Ум. друк. арк. 4,56. Обл.–вид. арк. 5,7.  
Тираж 100 прим.

61077, м. Харків, пл. Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
Видавництво Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

Надруковано ХНУ імені В. Н. Каразіна  
61077, м. Харків, пл. Свободи, 4.  
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3367 від 13.01.09