

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 23.01.2023 09:38:36
Уникальный программный идентификатор:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Государственное образовательное учреждение высшего профес-
сионального образования

«Юго-Западный государственный университет»

Кафедра физической химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор-

Проректор по учебной ра-
боте

_____ Е.А. Кудря-

ШОВ

« _____ » _____ 2010

**РАСТВОРЕНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕ-
ЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ В ЖИДКОСТЯХ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
дисциплинам ПАХП, УИРС и НИРС, физическая химия для маги-
стров направления 240100.68 «Теоретические основы химической
технологии», бакалавров направления 240100.62 «Химическая тех-
нология и биотехнология» и студентов специальности 240202.65
«Химическая технология и оборудование отделочного производст-
ва»

КУРСК 2010

Растворение – типичный массообменный процесс, причем процесс обратимый. Обратный процесс – кристаллизация. Как любой обратимый процесс растворение может протекать лишь до достижения состояния динамического равновесия. Отвечающая этому состоянию жидкая фаза называется насыщенным по растворяемому веществу раствором. А концентрация растворяемого вещества в насыщенном по нему растворе называется растворимостью данного вещества в выбранной жидкой фазе. В качестве последней может быть индивидуальное вещество – растворитель (дистиллированная вода, гексан, циклогексан, толуол и т.д.), растворы иных веществ в базовом растворителе (речная, морская вода, подземная вода, растворы карбоновой кислоты в выбранном растворителе и т. д.), смеси различных индивидуальных веществ; природные и техногенные композиции (растительные масла, бензины, керосины, лигроины, уайт-спирит и т.д.). Естественно растворимость является сложной функцией природы растворяемого вещества и жидкой фазы, в которой проводится растворение, в частности природы базового растворителя или смеси растворителей, наличия и природы растворенных в них иного (иных) (т.е. кроме растворяемого) веществ, концентрации(ий) последнего(их) и многих других факторов. Среди них выделяют температуру. А зависимость растворимости от температуры считают законом фазового равновесия в системе растворение - кристаллизация или наоборот.

Большой ошибкой является считать, что увеличение температуры приводит к увеличению растворимости растворяемого вещества, хотя такая зависимость среди массива других (монотонно уменьшающейся, проходящей через максимум или минимум, имеющей точку перегиба, типа волны, либо вообще прямой параллельной оси абсцисс (оси температуры)) есть. Поэтому эти зависимости нужно находить либо в литературе (что удастся не так часто, как хотелось бы), либо экспериментально.

Если растворяемого вещества взято меньше, чем нужно для образования насыщенного в выбранных условиях раствора, то все взятое в твердом виде вещество растворится. Если взять его избыток, причем большой, то растворится лишь соответствующая насыщенному раствору часть его или же в отдельных случаях чуть больше. В последнем случае речь идет о пересыщенном растворе. Такой раствор термодинамически нестабилен, хотя во времени может существовать весьма долго (от часа до месяца и более). Но

рано или поздно из него выкристаллизуется излишне растворенное вещество и он превратится в насыщенный.

Не занимающийся изучением растворения твердых веществ чаще всего считает, что этот процесс он знает. Основой для этого служат имеющиеся у каждого бытовые навыки по приготовлению сладкого чая и т.д. На самом же деле данный процесс весьма сложен и без глубоких знаний управлять им невозможно. А в химической практике он распространен очень широко и в многообразных вариантах и комбинациях. Ниже приведен ряд лабораторных работ, направленных на знакомство с базовыми характеристиками данного процесса и экспериментальными методами их получения.

Лабораторная работа №1

Определение растворимости и количественных характеристик процесса растворения твёрдого соединения в жидкой фазе

Цель работы: Изучить процесс и кинетику растворения твёрдого соединения в жидкой фазе системы и на основе полученных кинетических кривых определить величину растворимости и количественные характеристики процесса растворения в выбранных условиях эксперимента.

Кинетические кривые накопления ограниченно растворимого вещества **A** в жидкой фазе (в конкретном растворителе или в растворе иного(ых) вещества(в) в нем) в наиболее распространённых вариантах могут иметь вид (рис. 1.1)

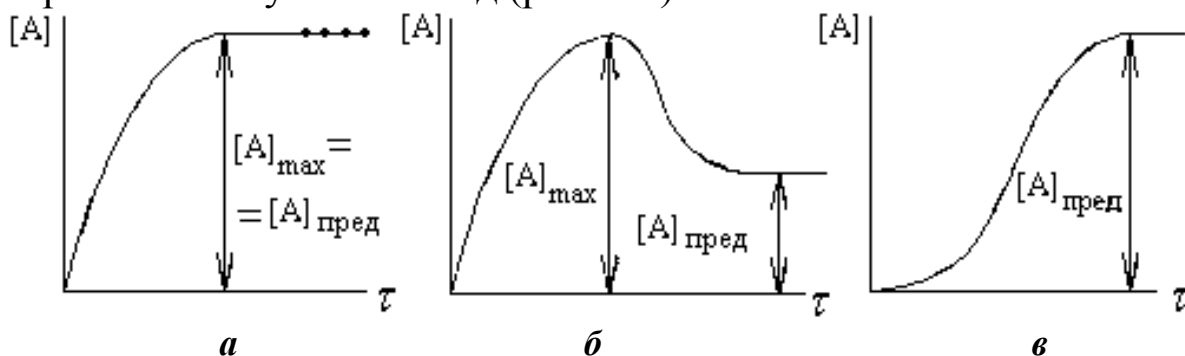


Рис. 1.1 Возможные варианты кинетических кривых накопления растворяемого вещества *A* в жидкой фазе: *a* – в полном соответствии с законами классического растворения; $[A]_{пред}$ – величина растворимости в выбранных условиях; *б* – вариант с промежуточным образованием пересыщенного раствора; $[A]_{max}$ – концентрация пересыщенного раствора; *в* – растворению предшествует набухание (*A* – полимер) или разрушение образовавшейся при хранении защитной плёнки

В общем виде кинетика классического растворения твёрдого вещества A описывается уравнением

$$W = K_m \cdot F \cdot ([A]_{пред} - [A]), \quad (1)$$

где W – скорость растворения; K_m – коэффициент массопередачи; F – поверхность контакта фаз (поверхность твердой фазы растворяемого вещества); $[A]$ – концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе на текущий момент времени, $[A]_{пред}$ – концентрация вещества A в растворе жидкой (жидкой фазе), равновесная с содержанием этого вещества в твердой фазе. Если производится растворение индивидуального вещества, то $A_{пред}$ – его растворимость в выбранных жидкой фазе и условиях.

Поверхность контакта фаз F зависит от массы взятого на растворение вещества A и размеров частиц этого вещества, т.е. степени его предварительного измельчения. Чем больше масса и меньше размеры частиц (соответственно чем больше частиц) вещества A , тем больше и величина F .

Величина K_m зависит от интенсивности и типа используемого механического перемешивания. Последнее может быть с помощью магнитной или механической мешалки, либо путем встряхивания с определенной частотой на платформе аппарата для встряхивания. В отдельных случаях (хотя и редко) можно использовать и пневматическое перемешивание. Не исключено и перемешивание встряхиванием вручную.

Важное значение имеет стабильность во времени используемого перемешивания. В отсутствие последней вид кинетической кривой растворения значимо усложняется, и она перестаёт следовать записанному кинетическому уравнению (1). Если стабильность перемешивания по каким-либо причинам отсутствует, а интенсивность его меняется в весьма широких диапазонах, то вид кинетических кривых накопления растворяемого вещества в жидкой фазе может принять самые причудливые формы. Примеры часто встречающихся вариантов представлены на рис. 1.2.

Естественно, в любом из вариантов a и b время достижения равновесного состояния $\tau_{A_{пред}}$ значительно удлиняется, причём в случае a значительно сильнее, чем в случае b .

Если $K_m \cdot F \sim const$, уравнение (1) может быть проинтегрировано, получена анаморфоза кинетической кривой растворения, из

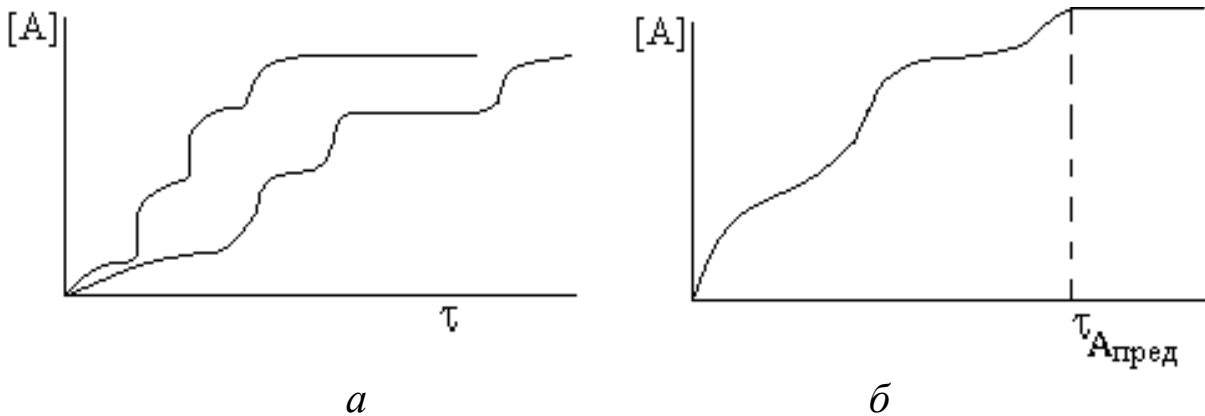


Рис.1.2. Варианты кинетических кривых растворения вещества A в жидкой фазе системы при переменной интенсивности механического перемешивания: a – ступенчатый с небольшими и разными по величине размерами ступеней при периодическом встряхивании вплоть до полного прекращения в отдельные периоды; b – волнообразный при временных и вполне предсказуемых снижениях эффективности перемешивания

которой легко определяются величины $[A]$; $K_m \cdot F$ и $\tau_{Aпред}$

Чтобы достичь

$$k_{эф} = K_m \cdot F \approx const, \quad (2)$$

необходимо выполнить следующие обязательные условия: 1) перемешивание должно быть как можно более интенсивным, стабильным во времени и охватывать всю область зоны проведения процесса растворения; 2) используемый аппарат не должен содержать никаких застойных и тем более мертвых зон; 3) уменьшение поверхности твердой фазы растворяемого вещества за счет его растворения вплоть до достижения насыщенного раствора должно быть небольшим в сравнении с начальной величиной F (чтобы можно было им пренебречь). В таком случае уравнение (1) примет вид

$$\frac{d[A]}{d\tau} = k_{эф} ([A]_{пред} - [A]) \quad (3)$$

интегрирование которого при $\tau=0$; $[A]=0$ приводит к

$$\ln \frac{[A]_{пред}}{[A]_{пред} - [A]} = k_{эф} \tau \quad (4)$$

Строя график в соответствии с уравнением (4) (рис. 1.3), получаем возможность по экспериментальным данным находить численное значение $k_{эф} = K_m \cdot F \approx const$, что раскрывает возможность оценки величины K_m при известном значении F или же наоборот величины

F при предварительно найденном значении K_m .

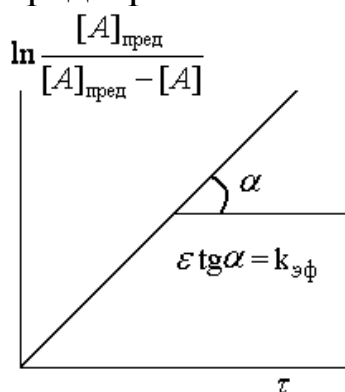


Рис. 1.3. Анаморфоза кинетической кривой растворения твердого вещества при выполнении условий уравнения (2)

Следует дополнительно подчеркнуть, что выполнить требования для соблюдения уравнения (2) относительно легко, если растворяются довольно плохо растворимые вещества. Иными словами, чем более хорошо растворимо вещество, тем труднее воспользоваться обозначенным выше подходом.

В рамках поставленной цели процесс растворения проводят в соответствии со следующей пооперационной схемой (рис. 1.4). В

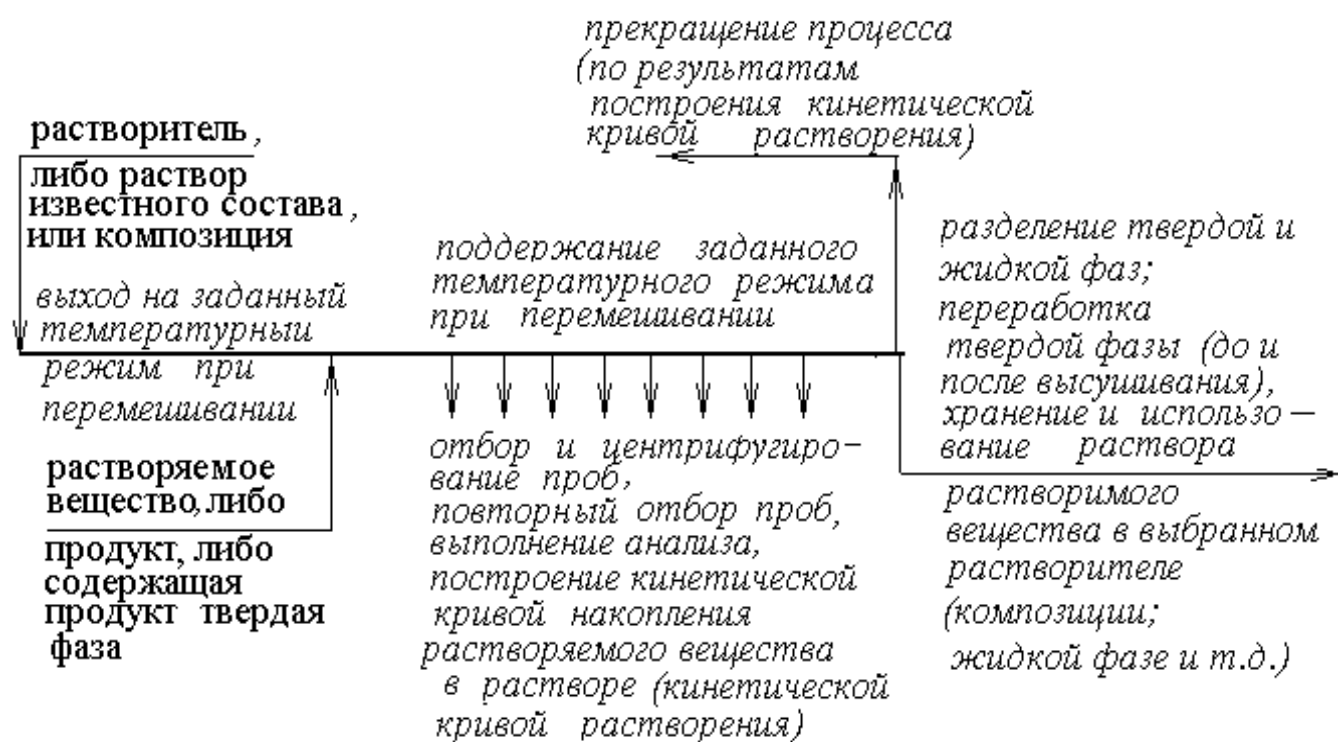


Рис. 1.4 – Пооперационная схема изучения кинетики растворения вещества (продукта, осадка с продуктом и т.д.) в в качестве растворителя (в растворе..... в.....; в реакционной смеси....., и т.д.) в условиях интенсивного перемешивания механической(магнитной) мешалкой со скоростью..... об/мин при температуре°С в в качестве реактора (...- указывается для конкретного варианта проведения процесса растворения)

ней горизонталь представляет собой немасштабированную ось времени. Стрелкой к этой оси обозначены вводы компонентов системы в определенной последовательности (чем правее находится стрелка, тем позднее в отношении начального момента времени проводится ввод данного (записанного под (над) стрелкой) компонента). В период между двумя стрелками над (и под) горизонталью указаны обязательные для выполнения операции. А стрелками от горизонтали-времени отмечены отбор проб на текущий контроль, момент прекращения процесса, а также любые другие связи системы с окружающей средой, сопровождающиеся уменьшением массы системы и т.д.

Варианты лабораторных установок для выполнения работы по достижению заявленной цели представлены на рис. 1.5 и 1.6

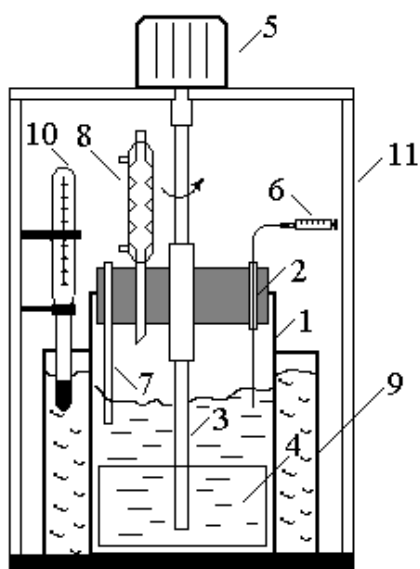


Рис. 1.5 – Принципиальная схема установки с использованием механического перемешивания лопастной мешалкой для изучения кинетики растворения твердого вещества в жидкости: 1- реактор-стакан; 2-крышка реактора; 3 –лопастная мешалка с лопастью (4) и двигателем (5); 6 – пробоотборник; 7 – дозатор; 8 – обратный холодильник-конденсатор; 9 - высокоинерционная нагревательно(охлаждающе) –термостатирующая баня; 10 –термометр; 11- каркасная рама

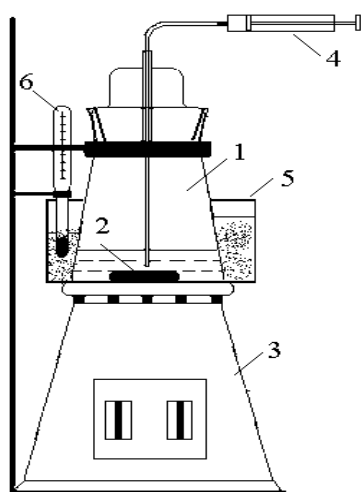


Рис. 1.6 – Принципиальная схема лабораторной установки с перемешиванием магнитной мешалкой для изучения кинетики растворения твердого вещества в жидкости: 1- реактор; 2- тело вращения лопастной мешалки (3); 4 – пробоотборник; 5 - высокоинерционная нагревательно (охлаждающе) -стабилизирующая баня; 6 – термометр;

Особое внимание в них уделено достижению высокой интенсивности механического перемешивания, предопределяемому соответствующим выбором типа мешалки, отнесения её размеров с размерами корпуса аппарата для перемешивания, скоростью вращения механической (магнитной) мешалки и рядом других факторов.

Методика выполнения лабораторной работы

Она вытекает из приведенной на рис.1.4 пооперационной схемы проведения процесса и заключается в полной детализации каждой из обозначенных операций с указанием обязательных для исполнения условий:

1. Получить у преподавателя задание на проведение эксперимента или же серии экспериментов (в рамках УИРС, КР и т.д.). В нем должно быть указано, что должно растворяться, в чем (растворитель, раствор конкретного качественного и количественного состава, композиция и т.д.), в каких условиях (температура, тип реактора и скорость вращения мешалки и т.д.), а также установка, где следует проводить данный эксперимент; при этом должна быть указана и масса смеси (масса загрузки), с которой придется работать.

В случае, когда речь идет о различных вариантах НИР, обязательно указывается(ются) параметр(ы) варьирования (например, температура в диапазоне от ...°С до ...°С; скорость вращения мешалки (от и до... об/мин) и т.д.

Задание, как правило, выдается за несколько дней до начала его исполнения. Это время необходимо для подготовки к выполнению заданного эксперимента.

2. Получив задание, по учебной и справочной литературе ознакомиться с объектом предстоящей работы и собрать необходимые сведения (включая и токсикологические) относительно растворяемого вещества и жидкой фазы для растворения. Используя аналогии с родственными объектами, оценить, какая возможна растворимость испытываемого вещества, и за какое время она может быть достигнута в предложенных условиях. Хорошо продумать, как следует проводить эксперимент, как и с какой частотой отбирать пробы раствора-суспензии, каким пробоотборником следует воспользоваться, что должно присутствовать на рабочем месте, что придется делать в местах общего пользования и т.д.

Одновременно следует подготовить табличную форму записи

исходных данных и результатов проводимого эксперимента. Примерный вид такой формы следующий:

Опыт № (лабораторная работа №...)

Дата

Задание на эксперимент:

Растворяемое вещество (дисперсная фаза): (название, формула, молекулярная масса).....

Жидкая фаза для растворения (дисперсионная среда) : (растворитель, раствор, композиция и т. д.).....

Масса дисперсионной среды,г

Установка для растворения: (по паспорту)

Реактор: (тип, объем).....

Мешалка: (тип, например механическая лопастная, магнитная и т.д.).

Характерный размер мешалки: (лопасти, тела вращения и т.д.).....мм

Скорость вращения,.....об/мин

Температура проведения процесса,.....°С

Масса вещества для растворения, г

Дисперсность растворяемого вещества (куски с максимальным линейным размером, мм; фракция, мм и т.д.)

Начало проведения эксперимента(по часам)

Конец проводимого эксперимента(по часам)

Результаты текущего контроля

Используемый анализ: титриметрическое (спектрофотометрическое и т.д.) определение.....(указывается чего)

Концентрация титранта.....моль/л и т. д.

Время отбора пробы раствора (по часам)	Время от начала эксперимента, мин	Время выполнения анализа после центрифугирования и повторного отбора пробы	Проба раствора на анализ(ы), г; (мл)	Определяемый при анализе параметр (колво мл титранта на взятую пробу (и т.д.) в зависимости от выполняемого анализа)	Концентрация растворяемого вещества, (по результатам выполненного анализа) моль/кг
		если анализов несколько, отмеченные столбцы дублируются по числу анализов			

Такая табличная форма записи составляется на каждый эксперимент.

Если предполагается выполнение серии из N опытов, форма табличной записи может быть набрана и размножена в требуемом количестве экземпляров.

Важно то, чтобы во время проведения эксперимента такая таблица была. Это позволяет сразу же заносить получаемую информацию в нужные столбцы и строки таблицы и не плодить легко теряющиеся неупорядоченные шпаргалочные записи, исключить излишнее переписывание и таким путем уберечь полученную информацию от случайных ошибок и потерь.

3. Загрузить в реактор расчетное (заданное) количество растворителя (раствора, композиции), поместить реактор на свое место на каркасной раме, подвести предварительно нагретую высокоинерционную баню, включить перемешивание дисперсионной среды в реакторе (в аппарате для растворения) и вывести температуру её на заданный режим. Обогревающая баня должна иметь температуру на $3-5^{\circ}\text{C}$ выше и контролироваться постоянно с помощью предварительно откалиброванного термометра. В зону растворения термометр допускается опускать эпизодически и замечать температуру дисперсионной среды (во время нагрева) либо контролировать стабильность её поддержания по ходу растворения.

4. Убедившись, что заданный температурный режим в зоне растворения достигнут и надежно поддерживается, выключить на короткое время перемешивание, ввести предварительно взвешенное количество растворяемого вещества (его масса не должна превышать 5% от массы дисперсионной среды; это не сможет существенно нарушить температурный режим в зоне растворения), снова включить механическое перемешивание и этот момент принять за начало процесса.

5. Поддерживая все выбранные условия проведения процесса на стабильном и соответствующем заданию уровне, по ходу растворения отбирать пробы (до 2 мл) раствора-суспензии смеси с помощью соответствующего пробоотборника и определять содержания растворяемого вещества в растворе. Последнее выполняется

следующим образом. Отобранная с помощью пробоотборника проба суспензии растворяемого вещества помещается в центрифужную пробирку-контейнер и в нем поступает на центрифугирование. Конструкция контейнера приведена на рис. 1.7.

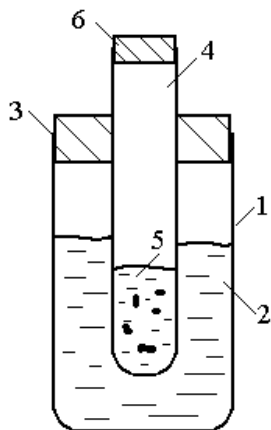


Рис. 1.7. Схема контейнера для центрифугирования отобранной пробы суспензии растворяемого вещества:

1 – центрифужная пробирка с термостатированной жидкостью (2) и пробкой (3) с соответствующим гнездом для пробирки (4) с отобранной пробой суспензии (5); 6- пробка для пробирки с отобранной пробой.

Контейнер для пробирки с отобранной пробой заблаговременно термостатируется при температуре на 3-5 °С выше температуры в зоне растворения. Пробирка с отобранной пробой суспензии без какого-либо промедления помещается в указанный контейнер и сразу же поступает в одно из гнезд центрифуги. В нем на противоположной стороне устанавливается близкий по массе и устройству контейнер-противовес, который помещается в центрифугу заблаговременно и находится в ней до тех пор, пока идет эксперимент по растворению предложенного вещества. Термостатировать контейнер-противовес нет никакого смысла, поскольку его масса от температуры никак не зависит. Центрифугирование отобранной пробы следует проводить не менее 5 минут. За это время температура осветленного раствора-суспензии практически не изменится. А если и изменится в сторону некоторого уменьшения, то за столь малое время, требуемое на центрифугирование, кристаллизация все равно не начнется.

По завершении центрифугирования из осветленной жидкости берется одна или несколько повторных проб на выполнение соответствующих одного или нескольких анализов при проведении этой операции. Недопустимо взмучивание осадка на дне пробирки. Чтобы это выполнить можно поступить как показано на рис. 1.8.

На всасывающую часть пробоотборника, либо просто пипетки (1) одевается резиновое кольцо (2) таким образом, чтобы оно

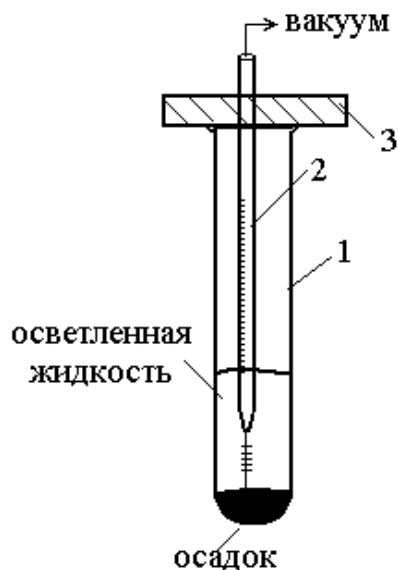


Рис. 1.8. Вариант отбора повторной пробы из осветленного путем центрифугирования раствора растворяемого соединения:

1 – пробирка с отобранной пробой после центрифугирования; 2- пипетка или всасывающий кембрик пробоотборника; 3 – кольцо ограничитель, которое свободно ложится на вход пробирки и имеет диаметр больше диаметра пробирки с пробой

ограничило размер (высоту) вводимой в жидкость части пипетки на такую глубину, где какой-либо контакт с осадком был бы надежно полностью исключен (Внимание! Не допускается продувка вставленной указанным образом пипетки или всасывающей части пробоотборника воздухом! В противном случае взмучивание осадка неизбежно!). Сам же отбор происходит путем легкого всасывания с помощью резиновой груши, причем желательнее медленно и без каких-либо рывков. После отбора проб на анализ сразу же выполняется сам анализ или же несколько анализов (включая и дублирующие) по соответствующим методикам (указывается в задании со ссылкой на источник, где с ними можно ознакомиться). Результаты анализа сразу же заносятся в табл. п. 2.

После выполнения сказанного выше в полном объеме оставшаяся часть первичной пробы должным образом взмучивается в суспензию, которая возвращается в аппарат, где происходит растворение.

6. Если при проведении процесса растворения выясняется, что практически все введенное на растворение вещество перешло в раствор, вводится новая порция этого вещества. Растворимость должна быть достигнута при обязательном наличии остаточной твердой фазы растворяемого вещества.

7. По мере получения результатов анализов и их занесения в соответствующее место табл. п. 2 следует синхронно проводить расчет концентраций растворяемого вещества в осветленной жид-

кой фазе и построение кинетической кривой растворения. Варианты последних представлены на рис. 1.1 (а при сбоях в перемешивании на рис. 1.2). Во всех без исключения случаях кривая предопределена выйти на плато, которое должно быть подтверждено не менее чем тремя-четырьмя экспериментальными точками (см. вариант *a* рис. 1.1). Такое подтверждение является основанием для прекращения проводимого процесса. При этом нужно помнить, что между первой и последней подтверждающей точкой должно пройти не менее 20-30 мин.

8. После принятия решения на прекращение процесса растворения снимается термостатирующий подогрев аппарата для растворения (реактор выводится за пределы обогревающей (термостатирующей) бани, либо последняя спускается вниз настолько, чтобы корпус аппарата для растворения оказался вне этой бани). Далее возможны варианты:

8.1. Прекращается перемешивание и идет выгрузка раствора-суспензии, разделение последней на фазы, высушивание твердой фазы и складирование твердой фазы и раствора до использования в последующей работе.

8.2. Перемешивание остается и идет оценка изменения растворимости в условиях естественного снижения температуры. Иными словами один опыт сменяется другим без перезагрузки аппарата для растворения.

8.3. Если позволяет время, вариант 8.2 может выполняться в условиях естественно остывающей стабилизирующей бани без её удаления из зоны контакта с корпусом реактора для растворения.

Получение дополнительной (не предусмотренной целью работы) информации всегда является выигрышным во многих отношениях. Но это могут делать самостоятельно лишь опытные исследователи.

9. Привести рабочее место в порядок и оформить выполненную работу в соответствии с существующими требованиями.

10. Подготовить ответы на следующие контрольные вопросы:

10.1. *К какому типу процессов относится растворение твердых веществ в жидкостях?*

10.2. Является ли растворение обратимым процессом? Если да, то какой обратный процесс?

10.3. Что такое растворимость твердого вещества в жидкой фазе?

10.4. Какие типы жидких фаз используют при растворении?

10.5. От чего зависит величина растворимости твердого вещества в жидкой фазе?

10.6. Что такое кинетическая кривая растворения твердого вещества? Какие типы кинетических кривых могут встретиться на практике и почему?

10.7. Как определить растворимость вещества по кинетической кривой растворения?

10.8. Какому уравнению подчиняется скорость растворения и какие параметры входят в это уравнение?

10.9. Назовите 3-4 области использования растворения твердых веществ в технологической и лабораторной практике. Кратко охарактеризуйте каждую из них.

10.10. Составьте пооперационные схемы проведения растворения твердых веществ в примерах по п. 9.

10.11. Составьте пооперационную схему изучения процесса растворения твердого вещества в жидкости.

10.12. Перечислите основные факторы, влияющие на процесс растворения и растворимость твердого вещества и охарактеризуйте влияние каждого из них.

10.13. Насколько верно утверждение, что с ростом температуры растворимость твердого вещества увеличивается? Ответ поясните.

10.14. Всегда ли растворение начинается с максимальной скоростью и почему?

10.15. Какие аппараты пригодны для растворения твердых веществ в жидкостях?

10.16. В каких аппаратах целесообразно изучать кинетику растворения и определять растворимость твердых веществ и почему?

10.17. Зачем нужно знать и определять численные значения растворимостей твердых веществ в различных жидких средах? Ответ поясните.

10.18. Входит ли величина растворимости в кинетическое уравнение для растворения твердого вещества?

10.19. Как зависит движущая сила процесса растворения от величины растворимости твердого вещества?

10.20. Где используется зависимость растворимости твердого вещества от температуры? Ответ поясните на конкретных примерах химической практики.

10.21. Можно ли существенно изменить растворимость твердого вещества в выбранной жидкой фазе путем ввода добавок иных веществ?

11. Обоснуйте, насколько условия проведенного эксперимента соответствуют требованиям уравнения (2). Если такое соответствие достигнуто, проведите обработку полученных результатов в соответствии с уравнением (4) и найдите численное значение произведения $K_m \cdot F$. Постройте анаморфозу кинетической кривой (типа рис. 1.3) и определите момент времени, когда оно престанет выполняться.

Лабораторная работа №2

Определение температурного хода растворимости твёрдого вещества в жидкости

Цель работы: Определить функциональную зависимость температурного хода растворимости предложенного соединения в рекомендованной жидкой фазе и ее качественные характеристики.

Температурный ход растворимости твердого вещества в жидкости относится к одной из важнейших характеристик равновесного состояния обратимых массообменных процессов «растворение-кристаллизация», что однозначно предопределяет необходимость знания его, причем не только на количественном, но и на качественном уровне. Он может быть различным, что иллюстрируется данными рис. 2.1.

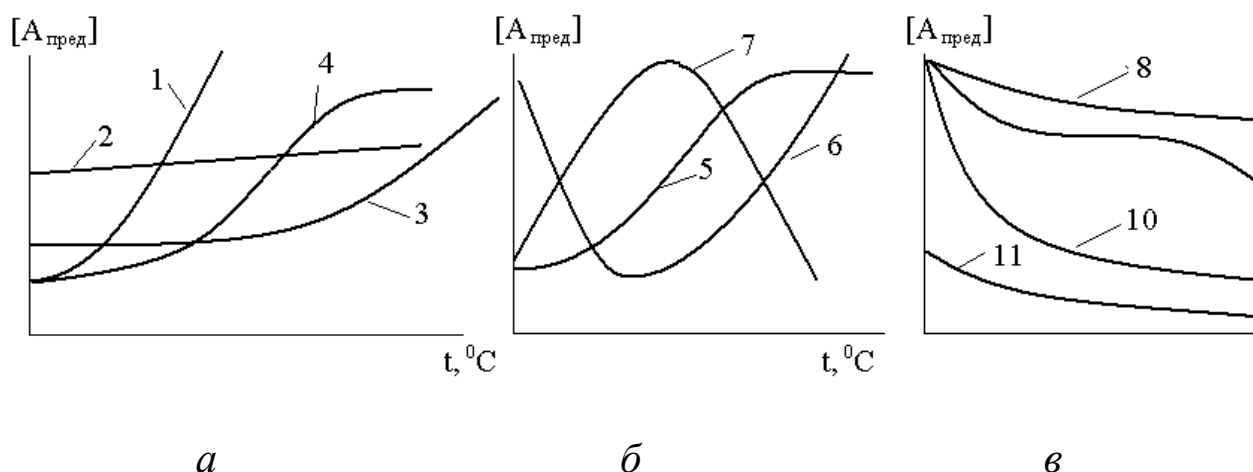


Рис. 2.1 – Наиболее распространенные зависимости растворимостей твердых тел в жидкостях от температуры: *а* – от автоускоренного увеличения до полной независимости; 4,5 – с точкой перегиба; 6,7 – с экстремумами; *в* – убывающие по разным функциональным зависимостям

Для количественной характеристики каждой из представленных на рис 2.1 зависимостей нужно минимум 5-6 экспериментальных точек и то при условии, что они выбраны корректно. Особенно трудны в этом плане зависимости с экстремумами и точками перегиба, вблизи которых частота выбора точек должна быть большей. Да и самих экспериментальных точек должно быть более указанных 5-6-и.

Для получения указанных экспериментальных точек можно поступить следующим образом:

Вариант 1. Каждый студент группы (подгруппы) выполняет в полном объеме лабораторную работу №1 при разной температуре и одинаковых значениях всех остальных параметров в задании (одно и то же растворяемое вещество, одна и та же дисперсионная среда, одна и та же лабораторная установка, один и тот же аппарат для растворения и т.д.). Иными словами, каждый исполнитель получает одну конкретную точку на кривой $[A]_{\text{пред}}=f(t, ^\circ\text{C})$ рис.2.1.

Недостатками такого подхода являются:

1. Техника исполнения задания у каждого студента разная, а следовательно и ошибка в количественной характеристике каждой точки может оказаться существенно разной.

2. При работе на одной и той же установке с одним и тем же

аппаратом для растворения процесс получения кривой типа рис.2.1 может оказаться растянутым на 1-3 месяца, что в ряде случаев крайне нежелательно. Например, подобрать растворитель для перекристаллизации в режиме снижения температуры (нужна зависимость типа 1 рис.2.1.а) желательно в течение нескольких дней, а не одного-трех месяцев.

3. При работе на разных установках и в разных аппаратах для растворения можно нарваться на образование относительно стабильных пересыщенных растворов, в которых максимум на кривой типа 1.1.б выражен слабо и может быть растянут на несколько часов и даже суток. В таком случае он вполне может быть принят за плато кривой рис.1.1а, что нужно вычленять и дополнительно исследовать. В таких случаях на кривой $[A]_{\text{пред}}=f(t, \text{ }^{\circ}\text{C})$ наблюдается повышенный разброс точек, на что следует обращать внимание, а не относить лишь на неопытность обучаемого.

Но есть и достоинства. Одним из них является то, что такой подход освобождает обучаемого от выполнения однотипных опытов. В рамках лабораторных практикумов это большой плюс, поскольку ни один практикум нельзя превращать в тиражирование всего одной единственной работы при одном меняющемся параметре в задании. Последний допустим в рамках НИРС, курсовых и квалификационных научно-исследовательских студенческих работ, а также в НИР магистров и далее аспирантов, в то время как знание $[A]_{\text{прод}}=f(t, \text{ }^{\circ}\text{C})$ часто нужна в работе бакалавра и студента.

Вариант 2. Определение температурного хода растворимости твердого вещества в жидкости в рамках одного опыта в условиях меняющейся температуры в зоне растворения. При этом температура может как увеличиваться за счет внешнего обогрева, так и уменьшаться чаще всего в условиях естественного охлаждения.

Особенностями данного варианта являются:

1. Предварительно должен быть отработан режим роста температуры в обогревательно-стабилизирующей бане или снижения температуры при естественном или принудительном охлаждении аппарата для растворения со скоростью $15 \div 25^{\circ}\text{C}$ в час.

2. В момент обора проб для текущего контроля за содержи-

ем растворенного вещества в жидкой фазе нужен обязательный замер температуры в зоне растворения. Последний достигается прекращением перед отбором пробы механического перемешивания и опусканием в зону растворения откалиброванного термометра. Прекращение перемешивания будет сопровождаться оседанием суспендированных частичек растворяемого вещества. Следовательно в отбираемую пробу попадет меньше твердой фазы, что на качестве обозначенного контроля никак не скажется: ведь анализируется вещество в растворе, а твердая фаза должна быть удаленной в процессе последующего центрифугирования. После отбора пробы термометр сразу же удаляется, а перемешивание возобновляется.

3. Обор пробы должен проводиться в предварительно нагретую до температуры отбираемой пробы или чуть выше пробирку. После отбора пробы эта пробирка помещается в нагретый до обозначенной температуры контейнер-термостат и уже в таком виде поступает на центрифугирование. Целесообразно, чтобы и пробирка для отбора проб, и контейнер-термостат находились до момента использования в той же нагревательной-термостатирующей бане, в которой помещен и аппарат для растворения. В ряде случаев роль такой бани может выполнить соответствующий жидкостной термостат.

4. Кинетическая кривая растворения в данном варианте поднимается только для исходной температуры жидкой фазы в аппарате для растворения. Эта часть работы выполняется в полном соответствии с методикой проведения лабораторной работы №1. При этом, если исходная температура комнатная, то выход на заданный температурный режим не проводится (см. пооперационную схему рис.1.4). Следовательно жидкая фаза и растворяемое вещество могут быть загружены в аппарат для растворения одновременно. Полученная кинетическая кривая дает представление о времени выхода на близкую к растворимости величину концентрации растворяемого вещества в жидкой фазе. С этим временем нужно скоррелировать скорость изменения температуры в зоне растворения и выбор моментов отбора проб смеси на анализ. В противном случае добиться благоприятного качества и ожидаемой точности и надеж-

ности выполняемых определений будет много сложнее.

5. Дальнейший ход лабораторной работы (на примере использования нагревательно-стабилизирующей бани) будет следующим:

5.1. После достижения величины растворимости твердого вещества в выбранной жидкой фазе при исходной температуре (в частности комнатной, которую нужно надежно измерить!), включить обогрев нагревательно-стабилизирующей бани (жидкость в ней должна перемешиваться, лучше механическим способом, но допускается и ручное, если первое по каким-то причинам оказывается невыполняемым либо трудно выполняемым) и фиксировать изменение температуры в ней во времени. Желательно, чтобы за время достижения растворимости увеличение температуры в рассматриваемой бане составило 7-12 °С.

5.2. После желаемого (выбранного) прироста температуры в аппарате для растворения остановить механическое перемешивание, ввести в зону растворения термометр, замерить температуру в ней и отобрать пробу суспензии как это описано подробно в пп.2 и 3. На все это отводится до 3 мин, после чего термометр удаляется, а перемешивание восстанавливается. Причем с прежней интенсивностью. Отобранная проба поступает в контейнер-термостат и далее на центрифугирование, после чего из осветленной части отбираются повторные пробы и выполняется(ются) соответствующий(ие) анализ(ы). Более подробно эти операции описаны в методическом разделе лабораторной работы №1.

5.3. Операции по п.5.2 выполняются 5-6 либо более раз, причем каждая последующая после очередного нагрева массы в аппарате для растворения на 5-10 °С. При этом последний раз должен предусматривать температуру верхней границы диапазона температуры по заданию. По достижении последней и получении результатов предусмотренных анализов перемешивание в аппарате и обогрев нагревательно-термостатирующей бани выключают и дают системе самопроизвольно остывать. Нагревательная баня может быть удалена вообще. Но можно отключить лишь подвод внешнего тепла в ней, оставив перемешивание и в бане, и в аппарате для растворения. Далее можно выполнять раздел 5 с обратным ходом тем-

пературы. Иногда такой прием приводит к получению интересной, а часто и неожиданной информации.

6. На основе данных пп. 4 и 5 строится одна из зависимостей рис.2.1, которая далее используется по своему прямому назначению. При этом она может быть получена и в режиме «охлаждения», если последний был реализован. В идеальном варианте обозначенные зависимости должны совпасть. Но это может и не произойти.

7. Оформить полученные результаты в виде таблицы, аналогичной приведенной в п. 2 лабораторной работы №1. Дополнить ее соответствующим тиражированием форм записи данных текущего контроля по числу экспериментально полученных точек для кривой типа представленных на рис.2.1. При этом каждая точка фиксируется как по времени, так и по температуре, при которой была отобрана проба на текущий контроль. Подготовить оформленную работу к сдаче преподавателю путем показа и анализа полученных результатов и ответа на контрольные вопросы, приведенные в лабораторной работе №1 и дополнительно:

7.1. Почему температурный ход по нагреванию может не совпадать с температурным ходом, полученным при охлаждении?

7.2. Может ли растворение сопровождаться кристаллизацией растворенного вещества? Если да, то укажите, в каких условиях.

7.3. Какая зависимость растворимости твердого вещества в жидкости от температуры должна быть, чтобы кристаллизацию проводить при медленном охлаждении раствора? Почему в таком случае нежелательно использовать быстрое охлаждение раствора?

7.4. Можно ли проводить кристаллизацию растворенного вещества при нагревании раствора? Если да, то, в каких случаях? Какой температурный ход растворимости вещества должен быть при обозначенном варианте кристаллизации?

7.5. Как следует проводить кристаллизацию растворенного вещества, если его растворимость практически не зависит от температуры?

7.6. В чем общее, а в чем различия при концентрировании раствора путем выпаривания и естественного испарения летучего растворителя из раствора? Ответ поясните во взаимосвязке с температурным ходом растворимости растворенного вещества.

7.7. Как следует проводить кристаллизацию растворенного вещества, если его растворимость по температуре меняется не слишком сильно? Есть ли различия в случае положительного и отрицательного температурного хода?

7.8. Как следует проводить кристаллизацию растворенного вещества, если температурный ход его растворимости имеет экстремальный характер? Ответ поясните?

7.9. Как определить, что имеющийся в Вашем распоряжении раствор является пересыщенным по растворенному веществу? Ответ поясните?

Лабораторная работа №3

Оценка растворимостей твёрдых веществ в жидкостях без привлечения кинетических кривых

Цель работы: ускоренно оценить растворимости растворяемого вещества в различных жидких фазах, не прибегая к постановке кинетического эксперимента и используя до предела упрощенное оборудование с перемешиванием путем эпизодического механического или вообще ручного встряхивания.

Во многих случаях возникает ситуация, когда ориентировочное знание значений растворимости того или иного вещества нужно получить в очень короткое время и одновременно во многих жидких средах. Получать кинетические кривые растворения нет ни времени, ни соответствующего количества находящихся на ходу соответствующих установок, не говоря уже об оборудованных специализированных рабочих местах. Выходом из таких ситуаций может быть вариант, представленный пооперационной схемой рис.3.1. В соответствии с ней легче всего проводить определение при комнатной температуре, которую нужно, естественно, измерить, и не только как говорят для приличия. В отдельные периоды

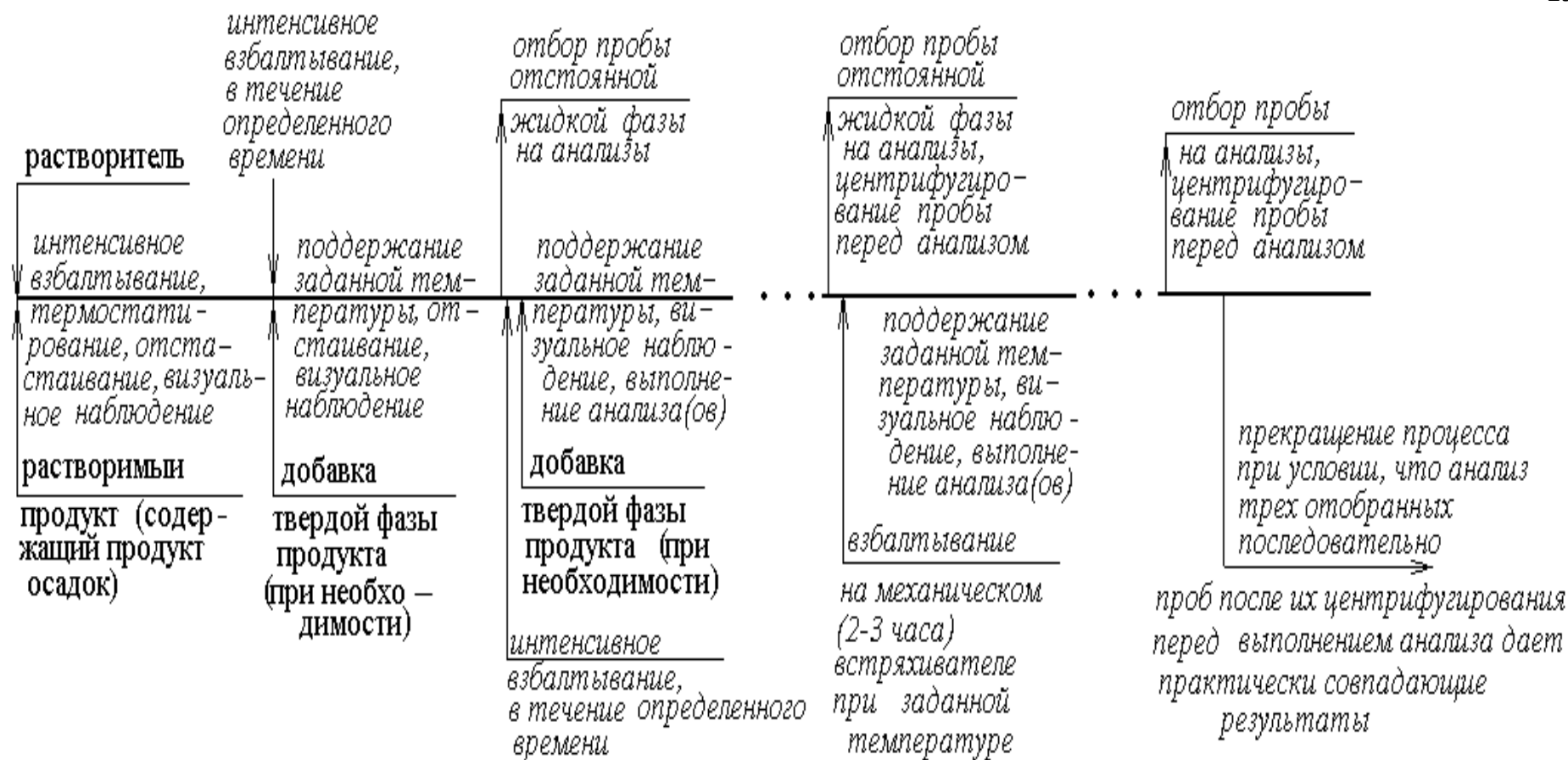


Рисунок - 3.1. Пооперационная схема оценки растворимости вещества или продукта (очищенного перекристаллизацией или просто отфильтрованного и промытого растворителем осадка как до, так и после высушивания – *выбрать нужное и устранить скобки*) в органическом растворителе (в растворе конкретного вещества в органическом растворителе либо в водно-органической среде; в жидкой фазе реакционной смеси конкретного процесса) при температуре...°С в условиях эпизодического ручного и(или) механического перемешивания

года температура в помещении может меняться на 5-10°C и более, что является уже весьма существенным фактором.

В качестве аппарата для растворения в данном случае может быть обычная химическая пробирка либо лекарственные флаконы емкостью 15-20 мл. Они должны надежно закрываться соответствующими пробками и быть пронумерованными. Число их может быть от 5 до 50-100. При этом, чем больше поставлено проб на растворение, тем меньше относительные затраты времени и усилий на получение единичного варианта. Ясно, что затраты в случае одной пробы будут максимальными.

Пробирки или флаконы могут устанавливаться в соответствующие штативы. Последние могут определенным образом закрепляться на столике (платформе) механического встряхивателя, что обеспечивает перемешивание содержимого флаконов и пробирок в течение определенного времени.

Допустим и иной вариант. Каждая пробирка встряхивается вручную, после чего ставится в соответствующее гнездо штатива. Зато последний может быть помещен в суховоздушный термостат и находиться там при определенной температуре. Такой подход дает возможность оценивать растворимость вещества при разных температурах, что в отдельных вариантах является существенным преимуществом.

Методика проведения данного варианта оценки растворимости твердого соединения следующая

1. Получить задание на эксперимент, в котором должно быть указано растворяемое вещество, растворители (либо концентрации какого-либо вещества в растворе, в которых предстоит оценить растворимость), температура, тип встряхивания, некоторые количественные (объем растворителя или раствора, масса растворяемого вещества на первичную загрузку, масса дозагрузки, если требуется, и др.) и режимные (как встряхивать, сколько времени должно происходить осветление жидкой фазы до отбора пробы на анализ и т.д.) характеристики.

2. Внимательно изучить задание, собрать сведения по физическим и токсикологическим свойствам веществ, с которыми пред-

ложено работать, сформировать табличную форму записи по всем вариантам и изготовить такую таблицу (см. приложение после п.9). Продумать порядок выполнения, в том числе и на случай непредвиденных (внештатных) ситуаций (отключили электроэнергию, холодную воду, вышла из строя вентиляционная установка и т.д.).

3. Получить рабочее место, собрать всё необходимое для работы. Сориентироваться, где какую операцию следует выполнять. Проверить, чтобы все пробирки (флаконы) были бы чистыми, сухими и надежно пронумерованными.

4. В первый флакон ввести рекомендованное количество растворимого вещества и влить рекомендованное количество растворителя (раствора). Надежно закрыть флакон (пробирку) пробкой и энергично встряхивать содержимое в течение примерно одной минуты, после чего флакон (пробирку) с загруженной системой для растворения поместить в свое гнездо штатива. Подобным образом загрузить второй, третий и т.д., вплоть до последнего флаконы или пробирки, сформировав исходную базу для выполнения задач по достижению поставленной цели.

5. Заполненный указанным способом штатив установить на столик (платформу) механического встряхивателя, должным образом закрепить, включить прибор и осуществлять перемешивание в течение рекомендованного в задании времени. Далее штатив с флаконами снять, осмотреть каждую пробирку, записать визуально определяемые изменения, после чего штатив с флаконами (пробирками) отправить в суховоздушный термостат до следующего дня.

В отсутствие механического встряхивания после завершения формирования всего пакета по заданию первую пробирку энергично встряхивают в течение не менее 1 мин. Определяют и записывают визуально замеченные изменения, после чего переходят ко второй,.... и последней пробирке. Далее штатив с пробирками (флаконами) помещают в суховоздушный термостат до следующего дня.

6. На следующий день каждую пробирку осматривают, не вынимая из штатива и не допуская никакого взмучивания осевшей твердой фазы. Из осветленного слоя первой пробирки берут пробу раствора (рекомендации по исполнению см. п.5 лабораторной ра-

боты №1) и проводят анализ на содержание в ней растворенного соединения. Внимание! До момента отбора пробы должно быть отстаивание взвешенной фазы не менее 10-12 час! После выполнения анализа содержимое пробирки (флакона) интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после чего флакон (пробирку) ставят на свое место на следующее отстаивание.

Аналогичные операции проводят, со второй, ..., вплоть до последней пробирки (флакона). После завершения всего цикла штатив с пробирками помещают на столик механического встряхивателя на определенное время или же сразу в термостат на отстаивание.

Примечание: если обнаружилось, что в одной из пробирок полностью исчезла твердая фаза, вводят повторно дозу растворяемого вещества.

7. Операции п.6 повторяют до тех пор, пока результаты 3-4-х последних измерений содержаний вещества в осветленной жидкой фазе не окажутся практически полностью совпадающими. В этом случае из осветленной жидкой фазы берут последнюю пробу, которую подвергают центрифугированию, после чего определяют содержание растворенного вещества в осветленной таким образом жидкости. Если результат окажется неизменным, процесс растворения в данном растворителе (растворе) прекращают. Если же совпадения нет, процесс продолжают в соответствии со сделанными преподавателем (руководителем работы) рекомендациями, которые могут быть весьма индивидуальными.

8. По завершении эксперимента привести рабочее место в полный порядок и сдать в комплекте преподавателю или инженеру кафедры. Привести в надлежащий порядок и использованные места общего пользования.

9. Оформить должным образом выполненную работу, подготовить ответы на вопросы, приведенные в соответствующих разделах лабораторных работ №№1 и 2, защитить ее и получить задание на следующую лабораторную работу.

Приложение: предлагается следующая табличная форма результатов выполненного эксперимента

Операция, время проведения (по часам), время от начала опыта, ч	Вариант №						
	1	2	3	4	...	n-1	n
Маркировка пробирки или флакона	Указывается, что написано на этикетке пробирки или флакона						
Масса введенного растворимого вещества (указывается какого), г	Вполне достаточно точность до 0,1 г						
Объем (масса) залитого растворителя, мл (г)	Указывается для каждого варианта индивидуально (может быть разным)						
Природа растворителя (концентрация раствора по иному веществу, указывается какому, моль/л)	Указывается для каждого варианта индивидуально						
Интенсивное взбалтывание в течение ~1 мин	Для каждого варианта указывается дата и время по часам						
Механическое перемешивание на столике механического встряхивателя	Указывается частота встряхивания, а также время начала и конца (по часам)						
Осветление жидкой фазы в термостате при температуре, °С	Указывается температура, а также время начала и конца операции (по часам)						
Визуальный осмотр смесей при растворении	Отмечается цвет, мутность, состояние твердой фазы, особенно ее отсутствие, и другие видимые изменения						
Отбор пробы на определение концентрации растворимого вещества, мл (г)	Указывается дата и время по часам, количество отобранной пробы, особенности при отборе, какой анализ предполагается сделать						
Полученная концентрация растворенного вещества в моль/л или моль/кг	По результатам выполненного анализа						
Количество добавленной порции растворимого вещества	Заполняется только в столбцах тех вариантов, где такое добавление проводилось						

Время постановки суспензии образцов на очередное длительное отстаивание	Заполняется дата и время по часам общей строкой
Время второго цикла операций: -осмотр; -отбор проб на анализ; - концентрация растворенного вещества, моль/л(кг); - добавка порций растворимого вещества; - постановка на очередное отстаивание	Заполняются аналогично операциям первого цикла для каждой операции своя строка
Операции 3 ^{го} цикла	Заполняется аналогично операциям 2 ^{го} цикла
Операции i ^{го} (последнего) цикла	Заполняется аналогично операциям предшествующих циклов

Лабораторная работа №4

Удаление блокирующей поверхность меди отложений соединений меди (I) химическим переводом их в соединения меди (II) растворением последних в соответствующих жидких фазах

Цель работы: освободить поверхность меди от блокирующих ее отложений соединений меди (I) путем перевода последних в более растворимые соединения и растворения их.

Данная операция имеет практическое значение, заключающееся в возврате отработанной (покрытой блокирующими отложениями) меди в химический окислительно-восстановительный процесс получения карбоксилата(ов) меди (I).

В данной работе предлагается обработка отработанной меди водным раствором пероксида водорода и уксусной кислоты в условиях перемешивания на механическом встряхивателе. Установлено, что в таких условиях соединения меди (I) окисляются в соединения меди (II), которые заметно лучше растворимы в водных растворах и переходят в последние.

В качестве реактора можно взять любой химический сосуд с

плоским дном, который легко закрепить на платформе механического встряхивателя. Использовать другие перемешивающие устройства, в частности, высокооборотные мешалки, нецелесообразно, поскольку частицы меди тяжелые и будучи соответствующим образом брошенные лопастью мешалки, вполне могут разбить выбранный стеклянный аппарат. Принимая во внимание весь комплекс работы с обозначенным аппаратом, наиболее подходящей является коническая колба соответствующей емкости.

Эксперимент желательно проводить в кинетическом варианте. В предлагаемых условиях можно анализировать расходование уксусной кислоты и пероксида водорода, накопление соединений меди (II), содержание йода и йодсодержащих продуктов (Cu_2J_2 может присутствовать в блокирующих поверхностных отложениях) и т.д.

Методика проведения работы следующая:

1. Получить у преподавателя задание на эксперимент, в котором должны быть указаны масса отработанной меди, концентрация пероксида и уксусной кислоты в водном растворе, из каких реагентов готовить раствор, масса раствора на загрузку для обработки отработанной меди, на каком встряхивателе проводить процесс, в каком реакторе, при какой температуре, какие анализы выполнять в рамках текущего контроля, использовать ли какие-либо добавки, если да, то какие, и т.д.

2. Проработать выданное задание, сделать необходимые расчеты, ознакомиться с методиками выполнения рекомендованных анализов, составить таблицу записи результатов, приняв за основу рекомендованную в соответствующем пункте методических указаний к лабораторной работе №1. Составить пооперационную схему проводимого процесса и хорошо осмыслить все детали.

3. Получить рабочее место, тщательно его осмотреть, выявить некомплектность и при необходимости с разрешения преподавателя доукомплектовать всем необходимым. Должным образом осмотреть и места общего пользования, на которых придется работать при выполнении полученного задания. Особое внимание уделить местам, где будет выполняться текущий контроль за ходом проводимого процесса. Они должны быть полностью в рабочем состоянии. Далее устранять неувязки и прорехи в комплектовании

будет трудно и повлечет многие неприятности в выполняемом текущем контроле.

4. Взвесить рекомендованное количество отработанной меди и внести ее в реактор. Обратить внимание на размеры частиц (диаметр, длина), на их число, на состояние поверхности (органолептическое восприятие).

5. Приготовить: а) – раствор пероксида водорода и уксусной кислоты с рекомендованными концентрациями указанных компонентов, проверить последние и требуемое по заданию количество влить в реактор с предварительно введенной медью; б) – приготовить отдельно необходимые (с 10%-ным запасом) количества растворов H_2O_2 в воде и CH_3COOH в воде и проверить концентрации растворенных веществ в них; в определенном соотношении эти растворы ввести в реактор с предварительно загруженной медью (сначала раствор кислоты, а затем пероксида водорода) в таком соотношении, чтобы их суммарная масса и концентрации реагентов после усреднения соответствовали рекомендованным значениям по заданию.

6. Проведя загрузку, колбу-реактор установить на рабочую платформу механического встряхивателя, надежно закрепить, закрыть крышкой с отводом на дифференциальный манометр и аспиратор (возможно разложение пероксида водорода с выделением газообразного кислорода). Включить механическое перемешивание и это момент принять за начало эксперимента. Измерить температуру в зоне его проведения, сделать необходимые записи в предлагаемую табличную форму.

7. По ходу процесса наблюдать за изменением окраски раствора, выделением пузырьков газа, изменением поверхности частичек отработанной меди и все записать в рекомендованную форму записи. Через определенные промежутки времени отбирать пробы реакционной смеси и анализировать по указанным в задании компонентам. Перед отбором проб, используя аспиратор и показания дифференциального манометра, уравнивать давление в зоне реакции с окружающей средой. После отбора проб восстановить герметичность зоны реакции и продолжить эксперимент до отбора следующей пробы. Комплекс описанных операций в указанной последовательности повторять столько раз, чтобы число отобранных проб

было не менее 5-6-и и процесс к моменту отбора последней пробы практически завершился.

8. Очищенную указанным путем медь отделить от жидкой фазы, несколько раз промыть дистиллированной водой, возможно органическим растворителем (если указано в задании) и оставить на хранение до использования под слоем воды или органического растворителя. Перед последней операцией очищенную медь высушить и взвесить, оценив по разности массу находившихся на ней поверхностных отложений. Отделенную от меди реакционную смесь также взвесить и использовать для составления материального баланса проведенного процесса.

9. Привести рабочее место в порядок.

10. Построить кинетические кривые, составить материальный баланс, оформить работу и подготовить ответы на вопросы, сформулированные в работах 1 и 2. Сдать работу по имеющимся правилам и получить задание на выполнение следующей лабораторной работы.

Содержание

	стр
Лабораторная работа №1. Определение растворимости и количественных характеристик процесса растворения твёрдого соединения в жидкой фазе	4
Лабораторная работа №2. Определение температурного хода растворимости твёрдого вещества в жидкости	16
Лабораторная работа №3. Оценка растворимостей твёрдых веществ в жидкостях без привлечения кинетических кривых	22
Лабораторная работа №4. Удаление блокирующих поверхность меди отложений соединений меди (I) химическим переводом их в соединения меди (II) растворением последних в соответствующих жидких фазах.....	27