

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

Казанский государственный энергетический университет

В.И. Трескова

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Казань 2026

УДК 543.5

ББК 24.46

Составители: Трескова В.И.

Химическое строение и свойства материалов: лабораторный практикум /
Сост.: Трескова В.И. Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-та, 2026. – 51 с.

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ.
Представлены методы исследования неметаллических материалов.

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ. Представлены методы исследования неметаллических материалов. Рассматриваются общие требования к подготовке образцов и проведению исследований, необходимые расчеты, образцы заполнения протоколов. Учебно-методическое пособие знакомит студентов с современным уровнем развития исследовательской техники и технологии, возможностями различных методов исследования, с их аппаратным оснащением и условиями проведения эксперимента; формированием навыков сравнительной оценки возможностей разных методов анализа, их достоинств и недостатков для обоснованного выбора оптимального метода исследования того или иного объекта. Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой курса «Физические основы исследования неметаллических материалов» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Лабораторная работа 1. Измерение краевого угла смачивания и размеров молекул в мономолекулярном слое	6
Лабораторная работа 2 Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом	12
Лабораторная работа 3. Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера	25
Лабораторная работа 4 Определение плотности узлов пространственной полимерной сетки полимеров по данным набухания.....	28
Лабораторная работа 5	32
Определение поверхностного натяжения твердых тел	32
Лабораторная работа 6 Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания.....	36
Лабораторная работа 7 Определение сорбционного увлажнения (влагопоглощения) полимеров.....	38
Лабораторная работа 8	40
Определение теплоты растворения неизвестной соли	40
Литература	51

Введение

Лабораторный практикум является важнейшей составляющей профессиональной подготовки студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», поскольку именно в процессе экспериментальной работы теоретические знания о химическом строении веществ трансформируются в практические навыки контроля свойств материалов, что особенно актуально для таких областей, как порошковая металлургия, создание композитов, обработка поверхностей и прогнозирование эксплуатационных характеристик изделий. Данный практикум охватывает ключевые разделы физической и коллоидной химии, объединённые общим методологическим принципом – изучением процессов, протекающих на границах раздела фаз или сопровождающихся переносом энергии. В первой работе студенты осваивают метод «лежащей капли» для измерения краевого угла смачивания, что позволяет оценить гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности, а также определяют размеры молекул в мономолекулярном слое стеариновой кислоты, что даёт представление о геометрических параметрах адсорбционных слоёв. Вторая работа посвящена адсорбции на границах «жидкость–воздух» и «жидкость–твёрдое вещество»; студенты исследуют зависимость адсорбции от концентрации поверхностно-активных веществ и рассчитывают структурно-энергетические характеристики адсорбентов, включая удельную поверхность и предельный объём адсорбционного пространства. Третья и четвёртая работы выходят на уровень полимерных материалов: с помощью вискозиметрического метода определяется средневязкостная молекулярная масса полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленоксида, полистирола, поливинилхлорида) с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка, что позволяет установить связь между вязкостью растворов и длиной макромолекулярных цепей, а затем на основе механических испытаний эластомеров (по уравнению Муни-Ривлина) и данных об их равновесном набухании (по уравнению Флори-Ренера) рассчитываются плотность цепей пространственной сетки и средняя молекулярная масса фрагмента цепи между узлами сшивки, что имеет прямое значение для понимания структуры вулканизированных каучуков и терморезистивных полимеров. Пятая и шестая работы знакомят с методами контроля поверхностной энергии твёрдых тел: метод

растекающейся капли позволяет по геометрическим параметрам капли (высоте и диаметру основания) рассчитать краевой угол смачивания и далее, используя уравнение Юнга, оценить поверхностное натяжение твёрдой фазы, а метод гидростатического взвешивания даёт возможность определить плотность полимеров с высокой точностью, что необходимо для расчётов пористости и степени кристалличности. Седьмая работа посвящена сорбционному увлажнению полимеров – процессу поглощения влаги из окружающей среды, который существенно влияет на диэлектрические, механические и эксплуатационные свойства материалов; студенты определяют влагопоглощение образцов при контролируемой влажности и анализируют зависимость этого показателя от химической природы полимера и степени его гидрофильности. Наконец, восьмая работа вводит студентов в термохимический раздел: калориметрическим методом определяется интегральная теплота растворения неизвестной соли; предварительно рассчитывается постоянная калориметра по соли с известным тепловым эффектом (хлориду калия или хлориду аммония), а затем по изменению температуры при растворении вычисляется теплота процесса, что позволяет различать эндотермические и экзотермические эффекты, оценивать энергию разрушения кристаллической решётки и теплоту гидратации ионов. Таким образом, все восемь лабораторных работ формируют у будущего материалововеда целостное представление о связи химического строения материала с его поверхностными, механическими, термодинамическими и сорбционными свойствами. Выполнение данного практикума обеспечивает экспериментальное закрепление теоретических разделов физической и коллоидной химии, развивает умение самостоятельно ставить эксперимент, обрабатывать результаты с использованием графических и расчётных методов, интерпретировать их с позиций физического смысла и применять полученные знания для решения конкретных технологических задач – от выбора режимов обработки поверхностей до прогнозирования долговечности полимерных изделий в различных условиях эксплуатации.

Лабораторная работа 1. Измерение краевого угла смачивания и размеров молекул в мономолекулярном слое

Цель работы. Освоить методику определения краевого угла смачивания методом «лежащей капли» и размеров молекул в мономолекулярном слое.

Теоретическая часть. Если на поверхность твердого тела нанесена капля жидкости, то в такой системе присутствуют три различные поверхности раздела фаз: между твердым телом и газом, жидкостью и газом, жидкостью и твердым телом с натяжениями $\sigma_{жг}$; $\sigma_{тг}$; $\sigma_{тж}$ соответственно. Линию пересечения всех трех поверхностей раздела называют линией смачивания, замкнутая линия смачивания образует периметр смачивания. Угол θ между поверхностями жидкость-газ и твердое тело - жидкость называют краевым углом смачивания. Знание краевых углов смачивания дает информацию о поверхностном натяжении, а также об адгезионных свойствах веществ и энергетическом состоянии атомов и молекул на межфазных границах.

В данном методе капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм. Это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капелек будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации.

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Соотношение сил межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз может описываться уравнением Юнга, на базе которого можно определить краевой угол:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{Ls}}{\sigma_L} \quad (1.1)$$

Статический краевой угол

При статическом методе размер капли не меняется в течение всего измерения, но это не означает, что угол контакта всегда остается постоянным. Наоборот, воздействие внешних факторов может привести к изменению угла контакта со

временем. Из-за седиментации, испарения и аналогичных химических или физических взаимодействий краевой угол будет самопроизвольно изменяться со временем.

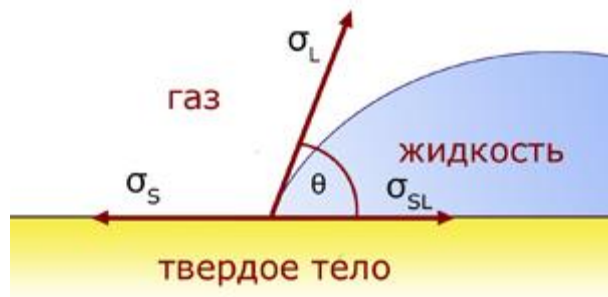


Рисунок 1.1 – Геометрия капли, лежащей на твердой поверхности

Оборудование и материалы: термостойкий стакан, фарфоровая чаша, шприц, объемом 1 см³, пипетки, объемом 1 см³, штатив с пробирками, резиновая груша; электронные весы, стеариновая кислота, растительное масло, тальк, спиртовой раствор бриллиантового зеленого.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Измерение краевого угла смачивания

1. Стеариновую кислоту поместить в фарфоровую чашу и расплавить. Полученный расплав (осторожно!!!) вылить в стакан с горячей водой таким образом, чтобы получающийся слой был размером примерно 1 см высотой. Дать системе постепенно охладиться, после чего снять застывший слой стеариновой кислоты.

2. Полученный слой стеариновой кислоты сфотографировать на контрастном фоне. Обработку изображений можно проводить с использованием одной из графических систем (PhotoShop, CorelDraw, CorelDrawPhotopaint и т.д.).

На полученном изображении проводится касательная к контуру капли в точке контакта трех сред (рисунок 1.2). Опускаются перпендикуляры на масштабные линейки.

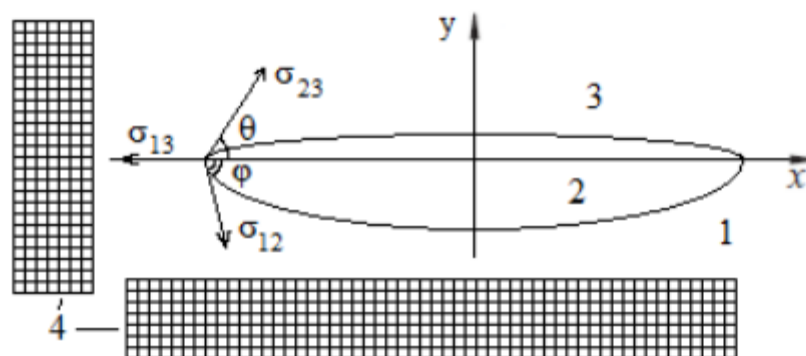


Рисунок 1.2. Схема опыта и условие равновесия трех фаз (1 – воды, 2 – твердый стеарин, 3 – воздух, 4 – масштабные линейки)

На полученном изображении проводится касательная к контуру капли в точке контакта трех сред (рисунок 1.2). Опускаются перпендикуляры на масштабные линейки. С помощью масштабных линеек (полоски миллиметровой бумаги), закрепленной горизонтально и вертикально, определяются x и y . Краевые углы смачивания Θ и φ определяются по формуле:

$$\cos \theta = \frac{x_1}{y_1} \quad \text{и} \quad \sin \varphi = \frac{y_2}{x_2} .$$

(1.2, 1.3)

Зная, что величину поверхностного натяжения стеарина можно оценить межфазное натяжения стеарина на границе с дистиллированной водой.

Опыт 2. Определение угла смачивания в зависимости от концентрации ПАВ и поверхностного натяжения на различных межфазных границах

1. Из исходного раствора этилового спирта, концентрацией 12,1 моль/л, окрашенного бриллиантовой зеленью, путем разбавления 1 к 1 приготовить четыре раствора.

2. На застывший слой стеариновой кислоты, полученный в опыте 1, с помощью шприца нанести капли одинакового объема (диаметром 2-5 мм). Причем

первая капля представляет исходный раствор этилового спирта, а последняя – дистиллированную воду. Методом лежащей капли определить косинус угла смачивания в каждом случае. Результаты записать в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

Номер капли	1	2	3	4	5	6
Концентрация спирта, моль/л	12,1					0
Косинус угла смачивания						

3. Полученные на поверхности стеарина капли растворов ПАВ фотографируют на контрастном фоне. Обработка полученных изображений проводится в одной из графических систем (PhotoShop, CorelDraw, CorelDrawPhotopaint и т.д.).

Проводится касательная к контуру капли в точке контакта трех сред (рисунок 1.3).

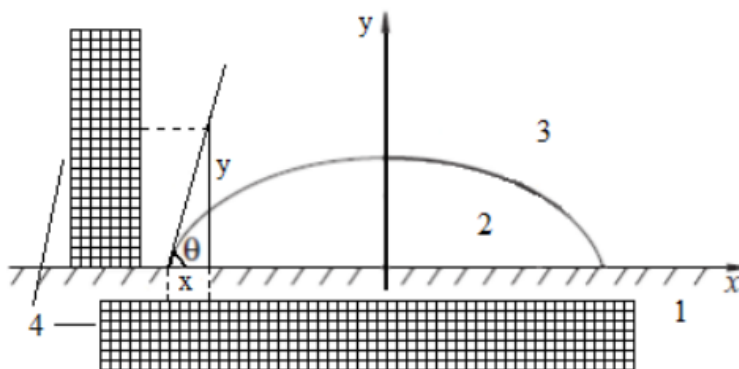


Рисунок 2.3. Схема обработки изображения: 1 – твердое тело, 2 – капля жидкости, 3 – газ (воздух), 4 – масштабные линейки

С помощью масштабных линеек (полоски миллиметровой бумаги), закрепленной горизонтально и вертикально, определяются x и y . Краевой угол смачивания определяется по формуле:

$$\cos \theta = \frac{x}{y}$$

4. Построить графики зависимости $\cos \theta - C$ $\cos \varphi - \ln C$, где C - концентрация спирта.

5. Для воды рассчитать значения работы когезии $W_K = 2\sigma$ (где σ – поверхностное натяжение данной жидкости на границе с воздухом) с учетом зависимости σ от температуры (таблица 1.2).

Таблица-2.2 Поверхностное натяжение воды в контакте с воздухом

Температура, (°C)	Поверхностное натяжение, σ , 10 ⁻³ (Н/м)	Температура, (°C)	Поверхностное натяжение, σ , 10 ⁻³ (Н/м)
10	74,2	40	69,6
20	72,8	50	67,9
30	71,2	60	66,2

6. Рассчитываем по правилу Антонова межфазное натяжение для исследованных жидкостей.

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\cos \theta}$$

1.7

7. Для границ раздела фаз стеарин – вода рассчитать значения работы адгезии $W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$ (где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение, соответственно, воды и стеарина на границе с воздухом; σ_{12} – межфазное натяжение на границе раздела стеарин – вода).

Контрольные вопросы

1. Что называют поверхностными явлениями?
2. Поверхностная энергия Гиббса. Расчет общей поверхностной энергии.

3. Поверхностное натяжение. Определение: силовое, термодинамическое. Связь с энергией Гиббса.
4. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.
5. Поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей.
6. Правило Антонова. Правило Ребиндера.
7. Смачивание. Виды смачивания. Уравнение Юнга
8. Гидрофобность, гидрофильность поверхности.
9. Растекание. Коэффициент растекания.
10. Когезия и адгезия. Работа когезии. Работа адгезии.
11. Уравнение Дюпре. Уравнение Дюпре – Юнга.

Лабораторная работа 2 Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Цель работы. Определение средневязкостной молекулярной массы полимера $M\eta^{\equiv}$, используя уравнение Марка-КунаХувинка.

Теоретическая часть. Поливиниловый спирт (ПВС) – полимер искусственного происхождения, используемый в основном для обработки текстиля и бумаги. ПВС относится к термопластичным полимерам, т.е. к полимерным материалам, которые способны без изменения своей химической структуры к многократным и обратимым циклам расплав – охлаждение, в отличие от реактопластов. ПВС уникален среди полимеров тем, что он не образуется в реакциях полимеризации из однозвенных молекул-предшественников, известных как мономеры, а получается в результате полимер-аналогичных реакций. Полимер получают путем гидролиза или алкоголиза ацетатных групп поливинилацетата (ПВА) в спиртовом растворе, таком как метанол, или обработкой его щелочью, таким как гидроксид натрия. В результате реакции ацетатные группы в макромолекулах ПВА замещаются на гидроксильные без нарушения их длинноцепочечной структуры. Химическая структура образующихся повторяющихся звеньев винилового спирта:

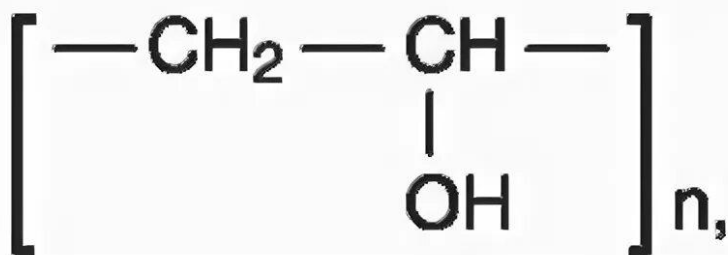
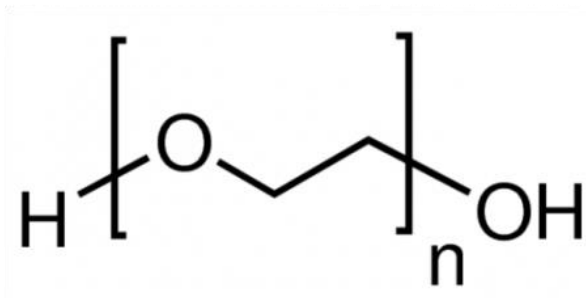


Рисунок 2.1 – Структурная формула поливинилового спирта

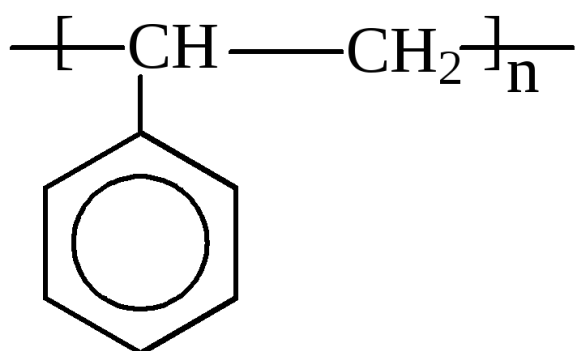
Полиэтиленоксид (ПЭО) или полиоксиэтилен – синтетический полимер, применяемый в зависимости от его молекулярной массы в различных областях науки и техники, в качестве загустителей, умягчителей, флокулянтов и коагулянтов, связующих, антистатических агентов и т.д., хорошо перерабатываемый как каландрованием, так и литьем и экструзией. Химическая формула ПЭО следующая:



Но в основном ПЭО используется при производстве полиуретанов, для улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов. Нити и пленки на основе высокомолекулярного полиэтиленоксида обладают хорошей маслостойкостью, но при влажности окружающей среды выше 90%, свойства резко ухудшаются. Водорастворимые материалы на основе ПЭО широко используют для производства агрохимикатов, пищевой упаковки и т. д.

Полистирол (ПС) – синтетический полимер, термопластик, обладающий превосходными диэлектрическими свойствами, влаго- и морозостойкостью (устойчив до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), однако низкой механической прочностью и химостойкостью (устойчив в разбавленных кислотах, спиртах и щелочах). ПС представляет собой жесткий, но хрупкий аморфный полимер.

Формула полистирола представлена ниже:

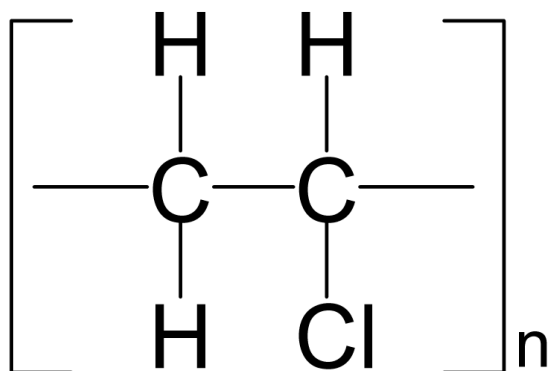


ПС хорошо перерабатывается, обладает низкой степенью усадки при литье, невысокой стоимостью, поэтому находит применение в широчайшем спектре ма-

териалов, используемых при производстве игрушек, упаковки, медицинском оборудовании, облицовочных и декоративных материалов, строительстве и т.д.

Поливинилхлорид (ПВХ) – синтетический термопластичный полимер, который по объему производства занимает третье место в мире. ПВХ устойчив к водным растворам кислот, щелочей, бензину, керосину, спиртам и т.д., однако, хорошо в дихлорэтаноле и нитробензоле.

Структурная формула ПВХ:



ПВХ имеет низкую теплостойкость, одновременно при переработке выше 100 °С разрушаясь, с выделением хлористого водорода, поэтому большинство изделий из ПВХ представляют собой композиты, состоящие, кроме самого полимера, из активаторов, стабилизаторов, пластификаторов и т.д. для расширения окна переработки. Условно от доли применяемого пластификатора ПВХ можно разделить на пластикат (мягкий, пластифицированный) и винипласт (жесткий, непластифицированный) поливинилхлорид. Именно поэтому ПВХ находит применение в различных областях, в частности, при производстве упаковки, стеновых панелей, оборудования, тары, посуды и т.д., а также изделий для медицины, строительства и т.п.

Методы определения вязкости полимерных растворов

Вискозиметр – прибор, с помощью которого определяют вязкость исследуемой жидкости. Существует несколько методов измерения вязкости, поскольку этот параметр является одним из основных характеристик полимерных растворов и расплавов во многих областях, таких как химическая и фармацевтическая промышленности, нефтегазовая отрасль и т. д.

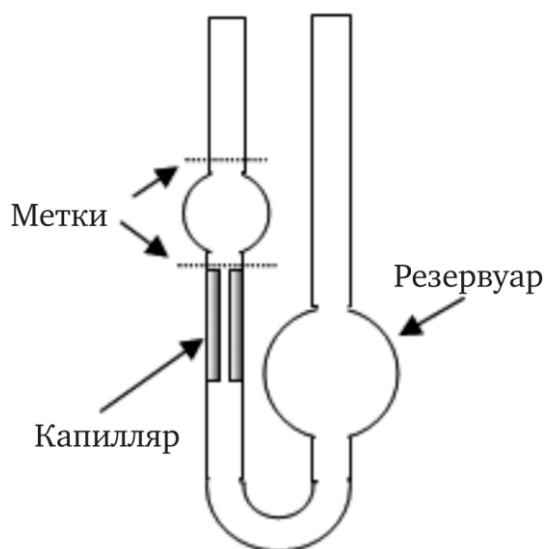
К наиболее широко используемым методам можно отнести:

Капиллярный метод основанный на законе Пуазейля, метод падающего шарика, основанный на законе Стокса и метод определения вязкости на ротационном вискозиметре, основанный на течение Тейлора.

Капиллярный метод. Капиллярный вискозиметр представляет собой наиболее распространенный тип вискозиметра, который обычно просто называют вискозиметром Оствальда. Вискозиметр имеет форму U-образной трубки (рисунок 2.1). Как видно из рисунка 4, плечо а имеет две метки А и В, между которыми и определяют с помощью секундомера время истечения жидкости. Чем больше время истечения жидкостей между двумя метками, тем больше кинематическая вязкость раствора.

Для проведения эксперимента в плечо б наливают рассчитанное количество исследуемого раствора, затем поднимают его с помощью резиновой груши в плечо а, выше метки А и отмеряют время, в течение которого уровень жидкости, опускаясь под действием силы тяжести, опускается в левом плече от метки А до метки В.

Таким образом, полученная кинематическая вязкость, зная удельный вес вещества, легко переводится в динамическую вязкость.



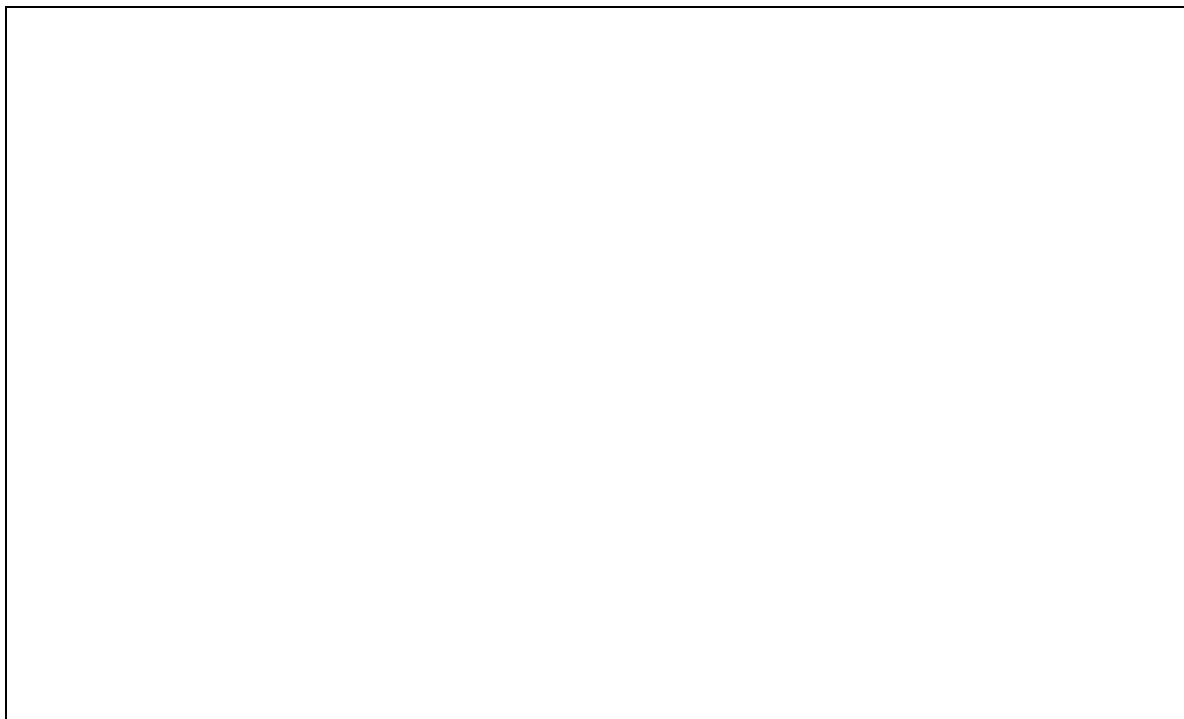


Рисунок 6 – Вискозиметры Уббелоде (а) и ВПЖ-2 (б)

На рисунке 6 можно ознакомиться с принципом работы Уббелоде и ВПЖ – 2. Принцип работы этих двух вискозиметров также основан на капиллярном методе и определяется временем истечения исследуемой жидкости при постоянной температуре и давлении, что позволяет сразу определять динамическую вязкость.

К преимуществам капиллярного метода определения вязкости жидкостей можно отнести простоту метода и технической доступности проведения экспериментов.

Метод определения вязкости ротационным вискозиметром. Сущность ротационного вискозиметра заключается в том, что твердое тело, называемое цилиндром или шпинделем, осуществляет вращательное погружение в жидкость, вязкость которой должна быть измерена, т.е. один из цилиндров вращается, а второй остается неподвижным. Вязкость определяется путем измерения крутящего момента на вертикальном валу, вращающем шпиндель.

Ротационный вискозиметр имеет ряд преимуществ перед другими, поскольку позволяет моделировать поведение жидкости в реальных технологических процессах.

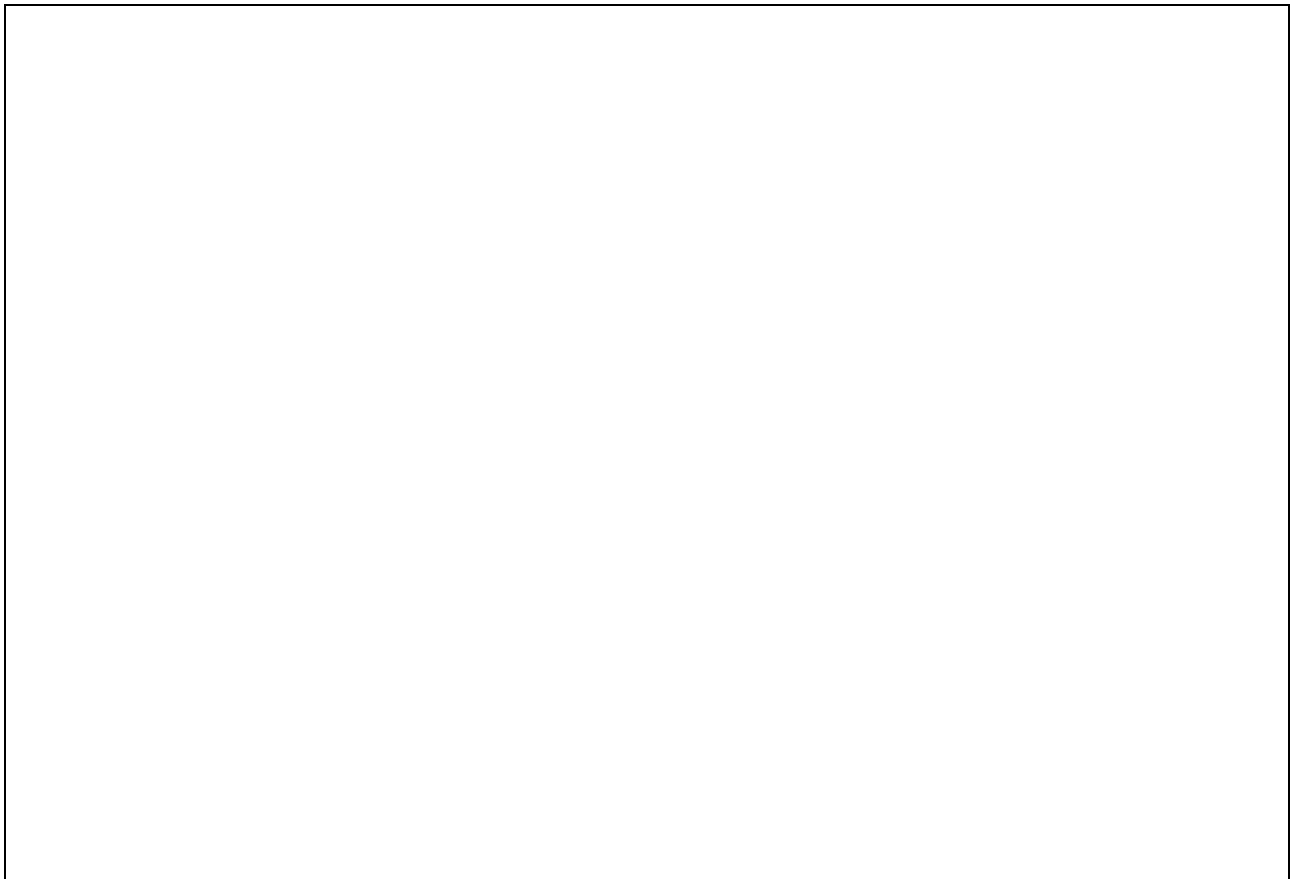
В общем случае принцип действия вискозиметров состоит в следующем: либо жидкость остается неподвижной, а объект движется сквозь нее, либо объект остается неподвижным, а жидкость движется мимо него. Сопротивление, вызванное относительным движением жидкости и поверхности, является мерой вязкости.

Микрофлюидная реометрия. Микрофлюидная реометрия - относительно новый реологический метод, тесно связанный с капиллярной реометрией. Он особенно актуален для характеристики низковязких полимерных растворов при сверхвысоких скоростях сдвига, превышающих 10^6 с^{-1} , и находит практическое применение при анализе напитков, струйных красок, средств личной гигиены и других видов материалов, когда ротационная реометрия может быть менее подходящей. По сравнению с ротационной реометрией микрофлюидная реометрия более чувствительно дифференцирует образцы низкой вязкости и позволяет проводить испытания в условиях более высокой скорости сдвига.

При микрожидкостной реометрии образец вытесняется в микрожидкостный канал и измеряется результирующий перепад давления. Микроэлектромеханическая система (МЭМС) датчики давления, встроенные в канал, используются для определения перепада давления с высокой степенью точности, и для точного измерения требуется только небольшое количество образца.

Особое преимущество микрофлюидной реометрии заключается в том, что она может быть использована для изучения кажущейся экстенциональной реологии, поведения жидкости при растяжении, используя прямоугольный микрофлюидный канал с параболическим сжатием, который ускоряет и расширяет жидкость через сжатие.

Кроме динамической вязкости, также широко используются относительная, удельная, характеристическая и др. виды вязкости. При этом виды вязкости связаны между собой.



Характеристическую вязкость чаще всего определяют с помощью метода графической экстраполяции: по оси OY откладывают значения $\eta_{уд}/C$ или логарифмического значения $\ln \eta_{отн}/C$, по оси OX – значения определяемых концентраций раствора полимера, экстраполяцией определяют точку пересечения прямых с осью OY и находят значение приведенной вязкости, см. рисунке 7.



Рисунок 7 – Определение значения характеристической вязкости методом графической экстраполяции

Ее можно получить с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка, которое и связывает эти два параметра через две константы K и α , зависящие от природы полимера, типа растворителя и температуры окружающей среды:



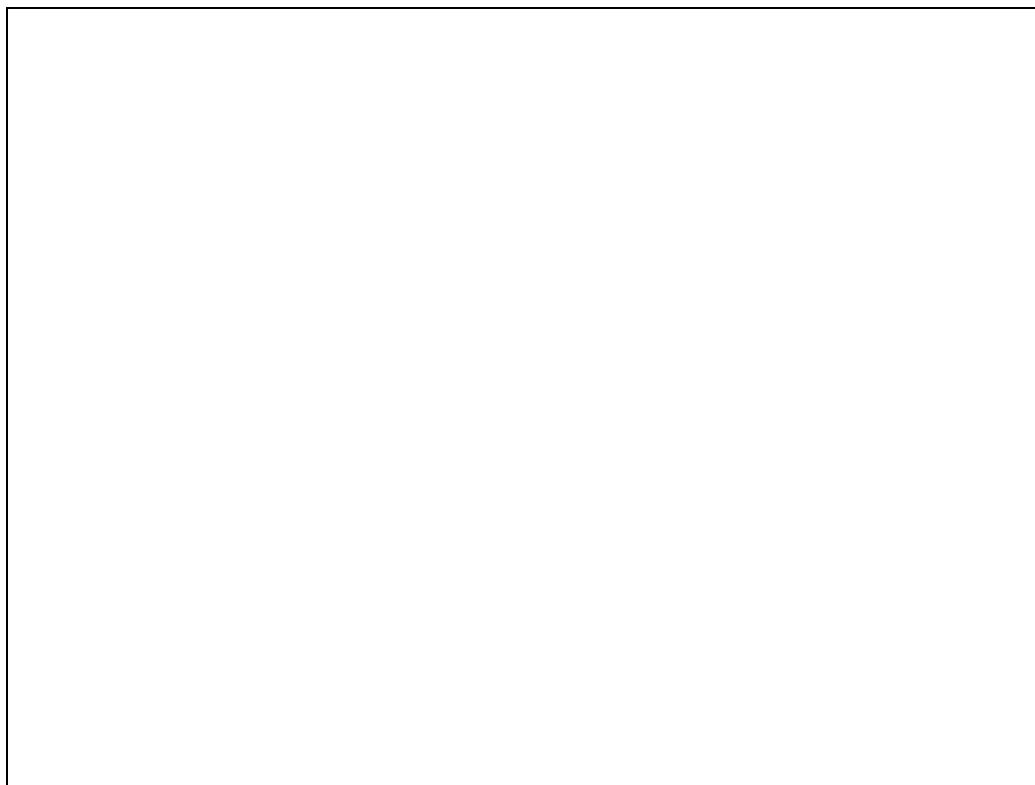
где K – константа, зависящая от системы полимер-растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и др. факторов; α – константа, значение которой характеризует форму и гибкость макромолекулярной цепи в растворе.

Предел значений константы α варьируется от 0,5 до 2 в зависимости от температуры, конформации полимерного клубка и термодинамического сродства растворителя к полимеру, однако обычно находится в диапазоне величин $0,6 \div 0,8$, и принимает значение $\alpha=0,5$ для статистического макромолекулярного клубка в так называемых θ -растворителях – в идеальных растворах, где существуют достаточно плотные полимерные клубки, не проницаемые для молекул растворителя, и $\alpha = 2$ для абсолютно жестких палочек, например синтетических полипептидов $\alpha=1,7$.

Так для, например, эфиров целлюлозы $\alpha = 0,9 \div 1,1$, что соответствует жесткоцепному полимеру в хорошем растворителе – ацетоне. Таким образом свидетельствует повышению качества растворителя α увеличение значения и увеличения термодинамического сродства полимер – растворитель, вследствие чего макромолекулярные клубки становятся рыхлыми и набухают. Значения константы K обычно варьируются в диапазоне $10^{-2} \div 10^{-5}$. Стоит отметить, что представленное уравнение применяется для разбавленных растворов полимеров, для которых концентрация полимера не превышает $1/[\eta]$. Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимера. Метод является косвенным и требует знания констант K и α в уравнении МаркаКуна-Хаувинка, выражающем зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы. Поскольку константы зависят от многих параметров, то чаще всего

используют таблицы значений K и α , представленные в различных химических справочниках по характеристикам полимеров в стандартизованных условиях (температура, растворитель). Некоторые значения констант K и α приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка



ОПЫТ 1. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получите исследуемую систему полимер – растворитель и ее концентрацию у преподавателя. Приготовьте полимерные растворы различной концентрации от 0,5 до 5 мас. % или получите готовый раствор известной концентрации у преподавателя.

2. Навеску водорастворимого полимера, например ПВС растворите в дистиллированной воде, нагретой до 70-80°C на водяной бане. Полученный раствор тщательно перемешайте и остудите.

3. Далее необходимо приготовить вискозиметр для определения вязкости растворов. Для этого в чистый вискозиметр, закрепленный на штативе выше измерительного шарика, через широкое плечо налейте 10–15 мл выбранного чистого растворителя (воды, толуола, ацетона и т.д.). Поднимите с помощью груши

растворитель выше метки и выдавите жидкость обратно. Повторите процедуру 2–3 раза для смачивания растворителем внутренней поверхности капилляра.

4. Определение времени истечения растворителя. Для этого отберите 10–15 мл растворителя и также залейте в широкое плечо, поднимите жидкость выше метки А, и при свободном течении растворителя фиксируйте с помощью секундомера время прохождения жидкости между метками А и В: при прохождении жидкости метки А включите секундомер, прохождении В – выключите. Повторите эксперимент 3 раза, затем рассчитайте среднеарифметическое значение, t_0 . Считается, что расхождение в экспериментах не должно превышать 0,3–0,4 с. Полученные экспериментальные данные внесите в таблицу 2.

5. Определение времени истечения раствора полимера. Для этого необходимо повторить процедуру, описанную в п. 3, но уже с раствором полимера концентрацией C_1 (г/дл). Далее повторите процедуру определения времени истечения растворителя, описанную в п. 4, но с использованием данного полимерного раствора. Полученные экспериментальные данные внесите в таблицу 3.

6. Затем проведите цикл последовательного разбавления исходного раствора полимера. Последовательности разбавления уточните у преподавателя. Необходимо приготовить не менее 3–5 растворов методом разбавления. Концентрация полученных полимерных растворов (C_i) определите по формуле 1.6

Концентрацию получаемых растворов C_i рассчитайте по формуле:

$$C_i = C_{\text{нач}} \cdot \frac{V_i}{50}$$

(1.6) где $C_{\text{нач}}$ – концентрация исходного полимерного раствора, г/дл; V_i – объем аликвоты исходного раствора, взятого для разбавления, мл; 50 – объем мерной колбы для приготовления разбавленных растворов, мл. 28 Результаты полученных экспериментальных данных вносят в таблицу 3. Аналогично для каждого из полученных полимерных растворов определяют среднеарифметическое значение времени истечения из трёх измерений.

7. Для каждого полученного методом разбавления полимерного раствора повторяем п. 5.

Таблица 5 – Результаты измерений времени истечения растворителя

--

Таблица 6 – Результаты измерений времени истечения полимерных растворов

--

8. Отмывка вискозиметра. После проведения лабораторной работы необходимо отмыть вискозиметр, для этого необходимо вылить исследуемые растворы из него и залить дистиллированной водой, повторяя п. 3. Затем удалить полученную жидкость и опять налить дистиллированную воду, повторяя это несколько раз, до тех пор, пока не будет воспроизводиться время истечения чистого растворителя – воды.

ОПЫТ 2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. По полученным экспериментальным данным рассчитайте относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости по формулам 1.1–1.4 соответственно, и полученные результаты внесите в таблицу 7.

2. Для определения характеристической вязкости полимерного раствора постройте график зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ от концентрации полимера. Экстраполяцией определите точку пересечения построенной прямой с осью ординат при нулевой концентрации, см. рисунок 7.

Таблица 7 – Рассчитанные значения вязкостей

--

3. По формуле 1.5 рассчитайте средневязкостную молекулярную массу полимера, используя данные для величин K и α , представленные в таблице 1 или в таблице 5. Сравните рассчитанное значение молекулярной массы с табличным значением или озвученным преподавателем.

Таблица 8 – Константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для некоторых систем полимер – растворитель

--

4. По значению α определите термодинамическое сродство указанного растворителя к полимеру при данной температуре.

5. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы вискозиметрического метода для определения молекулярной массы полимеров.
2. Какие основные типы вязкости используются при вискозиметрических измерениях для полимеров?
3. Как влияет температура на результаты вискозиметрических измерений молекулярной массы полимеров?
4. Что такое характеристическая вязкость и как она связана с молекулярной массой полимера?
5. Какие факторы влияют на выбор растворителя для вискозиметрических измерений полимеров?
6. Как рассчитываются константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для различных систем полимер-растворитель?
7. В чем заключается метод экстраполяции при определении молекулярной массы вискозиметрическим способом?

8. Какие преимущества и недостатки имеет вискозиметрический метод по сравнению с другими методами определения молекулярной массы?
9. Как влияет гибкость макромолекул полимера на результаты вискозиметрических измерений?
10. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при проведении вискозиметрических измерений для получения точных результатов?

Лабораторная работа 3. Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера

Цель работы – определить экспериментально величины ν или $M_c M_c$ для различных материалов (разные каучуки) и оценить влияние этого различия на структуру сетки.

Приборы и материалы: разрывная машина фирмы Shimadzu, шаблон для вырубki образца для испытаний, испытуемый эластомер.

Теоретические сведения

Согласно кинетической теории высокоэластичности равновесный модуль сдвига эластомера $G \propto G_\infty$ связан с плотностью цепей сетки ν уравнением:

$$G_\infty = RT\nu,$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,315$ Дж/(К·моль)).

Однако определение плотности цепей сетки непосредственно по этому уравнению не даёт воспроизводимых результатов, так как величина равновесного модуля возрастает с увеличением деформации образца. Поэтому лучше пользоваться двухпараметрическим уравнением Муни-Ривлина:

$$\sigma/(\lambda - \lambda - 2) = 2C_1 + 2C_2 \cdot \lambda - 1,$$

где λ – степень деформации ($\lambda = l/l_0$, здесь l_0 и l – длина исходного образца и равновесная длина образца при данном напряжении);

σ – напряжение, Па ($\sigma = P/S_0$, здесь P – нагрузка, Н; S_0 – площадь поперечного сечения образца, м²); C_1 и C_2 – константы, причём константа $2C_1 = G_\infty$ (Па).

Определив λ при нескольких значениях σ (что достигается изменением нагрузки на образец), находят значение константы $2C_1$, а затем вычисляют плотность цепей сетки ν или среднюю молекулярную массу цепи сетки M_c по формулам:

$$\nu = 2C_1/(RT), \text{ моль/м}^3$$

$$M_c = \rho/\nu = \rho RT/2C_1, \text{ г/моль},$$

где ρ – плотность эластомера (т/м³).

Порядок выполнения работы

Для каждого испытуемого эластомера из пластин толщиной 1–2 мм вырубают по 2–3 образца (для параллельных опытов) в виде полосок длиной 80 мм и шириной b_0 – 10 мм. Шаблоном на образец наносят метки на расстоянии $l_0 = 50$ мм и на рабочем участке в нескольких точках измеряют толщину (h_0 – среднее значение, мм). По толщине и ширине образца рассчитывают площадь его поперечного сечения S_0 .

Образец закрепляют в зажимах модульной рамки так, чтобы нанесённые метки строго совпадали с наружным краем зажимов, записывают вес нижнего зажима (P_1) и через 10–15 минут измеряют и записывают соответствующую этой нагрузке длину образца l_1 . На нижний зажим навешивают коромысло и через 10–15 минут записывают длину l_2 при нагрузке P_2 , равной сумме весов зажима и коромысла. Затем на коромысло помещают груз (50г) и через 10–15 мин записывают длину l_3 , соответствующую нагрузке P_3 . Эти операции повторяют до тех пор, пока длина образца не увеличится примерно вдвое, т.е. до расстояния между метками около 100 мм. После этого начинают постепенно разгружать образец до пол-

ного освобождения от напряжения, последовательно уменьшая груз (по 50–100г) и каждый раз записывая величину оставшегося груза и через 10–15 мин длину образца.

Для вычисления напряжения в каждой точке необходимо величину нагрузки (Н) разделить на исходную площадь поперечного сечения образца (м²). Полученные экспериментальные данные оформляют в виде графической зависимости напряжение – деформация (петля механического гистерезиса, рисунок 3). Через средние точки петли проводят линию, принимая её за равновесную (пунктир на рисунке 3).

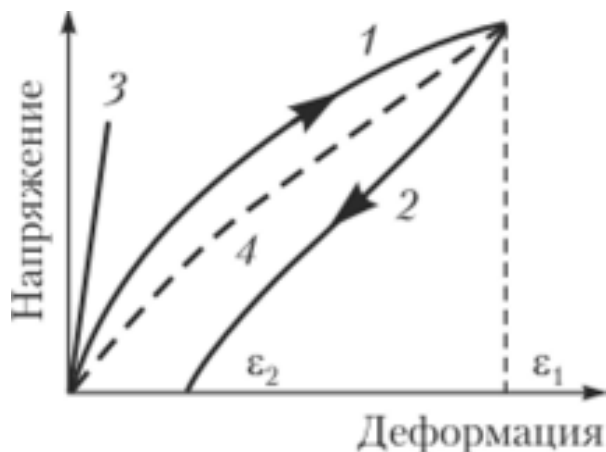


Рисунок 3. Типичная кривая механического гистерезиса.

Разбив ось ординат на равномерные отрезки, находят для каждого величину $\sigma_{\infty j}$ и соответствующую ему равновесную длину образца l_{∞} . Значения относительной деформации λ для этих точек рассчитывают из соотношения:

$$\lambda = l_{\infty j} / l_0.$$

Полученные данные заносят в таблицу 1 и по ним рассчитывают величины, необходимые для графического решения уравнения Муни-Ривлина, которые также записывают в эту же таблицу.

Таблица 1. – Экспериментальные данные для графического решения уравнения Муни-Ривлина.

σ_i $\infty, \text{ Па}$	$l_{\infty j}$	$\lambda = l_i / l_0$	$\lambda^i - 2$	$(\lambda^i - \lambda^{i-2})$	$\sigma_i / (\lambda^i - \lambda^{i-2}), \text{ Па}$	$i - 1$

По данным двух последних столбцов таблицы 1 строят графическую зависимость в координатах $\sigma_j / (\lambda^j - \lambda^{j-2})$, Па – λ^{j-1} (координаты Муни-Ривлина, причем обе оси начинают от нуля). Экстраполируя линейную зависимость до вертикальной оси, получают на ней отрезок, равный $2C_1$ (Па), по величине которого рассчитывают молекулярную массу цепей сетки \bar{M}_c .

При оформлении работы следует охарактеризовать исследуемые эластомеры (химическое строение, способ вулканизации, количество вулканизирующего агента и т.п.), описать ход проведения эксперимента, привести нагрузки на образец и его деформации при нагружении и разгрузении, построить график, запол-

нить таблицу, на её основе построить график в координатах Муни-Ривлина и рассчитать величину \bar{M}_c . По значениям \bar{M}_c для различных эластомеров сделать вывод о зависимости этой величины от типа эластомера.

Контрольные вопросы

1. Что означает величина M_c с точки зрения строения полимерной сетки?
2. Почему для расчета плотности сетки нельзя напрямую использовать уравнение $G_\infty = RT\nu$, а нужно применять уравнение Муни-Ривлина?
3. Какие величины откладываются по осям при построении графика в координатах Муни-Ривлина?
4. Как по графику, построенному в координатах Муни-Ривлина, найти значение константы $2C_1$?
5. Что такое «петля механического гистерезиса» и какую линию на ней принимают за равновесную?
6. По какой формуле рассчитывается напряжение σ в эксперименте?
7. Как меняется длина образца в процессе эксперимента, когда прекращают нагружение и начинают разгружение?
8. Зачем при каждом изменении нагрузки (добавлении или снятии груза) выдерживают паузу в 10–15 минут перед измерением длины?
9. Напишите формулу для расчета молекулярной массы цепи сетки M_c через найденную константу $2C_1$.
10. Как связаны между собой плотность цепей сетки ν и средняя молекулярная масса цепи M_c ?

Лабораторная работа 4 Определение плотности узлов пространственной полимерной сетки полимеров по данным набухания

Цель работы – определить по данным равновесного набухания плотность узлов пространственной полимерной сетки различных по строению сетчатых эластомеров.

Приборы и материалы: аналитические весы, три бюкса, ножницы, пинцет, фильтровальная бумага, образцы эластомеров, растворители.

Теоретическая часть:

Растворение полимеров с линейными гибкими цепями начинается с набухания – поглощения полимером низкомолекулярной жидкости. При этом идет главным образом диффузия небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Это связано с тем, что в обычных аморфных полимерах макромолекулы упакованы неплотно, и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются очень малые пространства, куда и проникают молекулы растворителя.

Набухание далеко не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Поэтому системы полимер – растворитель подразделяются на хорошо совместимые (полное растворение), несовместимые (практически нет даже набухания) и ограниченно совместимые (ограниченное набухание).

Процесс набухания характеризуется степенью набухания, скоростью набухания (точнее, константой скорости набухания), контракцией (сжатием) полимера и давлением набухания.

Степень набухания α рассчитывается по уравнению:

$$\alpha = (m_t - m_o)/m_o = (v_t - v_o)/v_o \quad (1)$$

где $m_t(v_t)$ – масса (объем) набухающего полимера за время t ; $m_o(v_o)$ – то же исходного полимера.

Константа скорости набухания K_n находится графически по уравнению:

$$dm_t/dt = K_n (m_\infty - m_t) \quad (2)$$

где m_∞ – предельная масса полностью набухшего полимера. Решают это дифференциальное уравнение, после чего строится график в координатах $\ln(m_\infty - m_t) - t$. Константа скорости набухания K_n находится из графика по тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Контракция (сжатие) полимера G вычисляется по соотношению

$$G = v_\infty - (v_o - v_t) \quad (3)$$

где v_t – объем жидкости, поглощенной полимером. Для расчета контракции необходимо знать плотности полимера и жидкости, которые берут из справочников.

Давление набухания развивается в полимере за счет увеличения его объема при поглощении жидкости, если в условиях эксперимента объем системы поддерживать постоянным, не давать полимеру расширяться. Давление набухания π_n

можно рассчитать через химический потенциал растворителя $\Delta\mu_{р-ля}$ в набухающем полимере и парциальный мольный объем растворителя $v_{р-ля}$ в этой системе:

$$\pi_n = - \Delta\mu_{р-ля} / v_{р-ля} \quad (4)$$

Набухаемость сетчатых полимеров всегда ограничена системой межмолекулярных химических связей. Поэтому по величине равновесного набухания сетчатого полимера можно определить плотность химически связанных цепей сетки $v_{хим}$ или среднюю молекулярную массу цепи сетки $\overline{M}_c = \rho_1/v_{хим}$, используя уравнение Флори-Ренера:

$$\overline{M}_c = -(\rho_1/\rho_2) \cdot M_2 \cdot (\varphi_1^{1/3} - 2\varphi_1/f) / (\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1 \cdot \varphi_1^2) \quad (5)$$

где φ_1 – объёмная доля эластомера в набухшем образце; ρ_1 и ρ_2 – плотности эластомера и растворителя, г/см³; M_2 – молекулярная масса растворителя, г/моль; f – функциональность узлов сетки; χ_1 – параметр взаимодействия полимер-растворитель.

Экспериментально определяемой величиной является φ_1 , которую рассчитывают по массам исходного (m_0) и равновесно набухшего (m_t) образцов сетчатого эластомера:

$$\varphi_1 = (1 + (m_t/m_0 - 1) \rho_1/\rho_2)^{-1} \quad (6)$$

Порядок выполнения работы

Полимеры используют в виде гранул или других однородных частиц (таблеток, нарезанных кусочков пленки или пластины и т.п.). На аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г взвешивают 0,2 – 0,3 г полимера (из пластины эластомера толщиной 1-2 мм вырезают по 2-3 образца примерно одинаковой массы, но различной формы) и помещают навеску в стаканчик с 10 мл растворителя. Преподаватель обычно предварительно указывает, какие растворители и сколько наименований их надо взять для эксперимента – обычно 3 – 4 различные органические жидкости. Сразу же включают секундомер, и его уже не выключают до завершения всего эксперимента.

В ходе эксперимента перемешивать полимер с жидкостью в принципе нет необходимости, но перемешивать изредка и не сильно все же надо, чтобы избежать слипания частиц полимера.

По прошествии 15 – 20 мин образец полимера извлекают из жидкости с помощью пинцета, обсушивают на фильтровальной бумаге и опять взвешивают. За счет поглощения жидкости вес полимера увеличится. Записывают полученный результат, фиксируя в это время продолжительность контакта полимера и жидкости с помощью невыключенного секундомера. После этого полимер вновь помещают в жидкость для набухания.

Операцию набухания и взвешивания повторяют несколько раз (до 10), опыт прекращают по достижении постоянства веса набухающего полимера (когда име-

ет место ограниченное набухание) или после обсуждения с преподавателем на определенном этапе набухания (при неограниченном набухании, заканчивающемся растворением полимера).

Результаты экспериментов фиксируются в таблице

Обработка результатов экспериментов.

Результаты опытов по набуханию полимера обрабатывают с целью расчета степени и скорости набухания, выявления зависимости набухания от природы растворителя, оценки совместимости полимера и растворителя и определение плотности цепей сетки полимеров.

Функциональность узлов сетки равна 4. Параметр растворителя χ_1 составляет 0,5.

Вычисляют степень набухания полимера α_t в жидкости по формуле (1), определяют предельную степень набухания α_∞ как достигнутое постоянное значение α_t . Затем рассчитывают значения $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$ для нахождения по соотношению (2) константы скорости набухания. Все значения степеней набухания и логарифмов заносят в табл.

С целью иллюстрации полученных результатов строят график зависимости степени набухания α_t от продолжительности набухания t для всех исследованных систем. Из этого графика будет видно, как влияет природа растворителя на степень набухания полимера. Нетрудно будет и определить предельную степень набухания α_∞ , что и делают.

Зная предельную степень набухания полимера в конкретном растворителе, по данным таблицы 2 строят график зависимости $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$ от t , и по наклону прямой к оси абсцисс вычисляют константу скорости набухания.

По всем полученным результатам судят о совместимости полимера и растворителя, степени набухания и скорости набухания. Результаты обсуждают, оформляют отчет по работе, предъявляют его преподавателю и защищают выполненную лабораторную работу.

Исследуют два-три образца эластомеров. Функциональность узлов сетки равна 4. Параметр растворителя χ_1 составляет 0,5.

Таблица 1. – Результаты эксперимента по набуханию образцов.


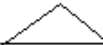


№ бюкса	Форма образца	m_0 , г	m_t , г	α_∞	K_n	t	$\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$	φ_1	Среднее значение φ_1
1									
									
2									
									

Таблица 2. – Степень набухания

	t	m_{tx}, Γ	α_t
1			
2			
3			
4			
5			
.....			

При оформлении работы необходимо охарактеризовать каждый из испытуемых эластомеров (тип каучука, тип и количество вулканизирующего агента), внести в таблицу экспериментальные данные, рассчитать величину φ_1 для каждого образца и найти её среднее значение для каждого типа эластомера. По уравнению Флори-Ренера вычислить значения \overline{M}_c и на основе полученных данных сделать вывод о влиянии типа (или количества) вулканизирующего агента на структуру сетчатого полимера.

Контрольные вопросы

1. С какого процесса начинается растворение полимеров с линейными гибкими цепями?
2. Почему молекулы растворителя способны проникать внутрь аморфного полимера?
3. Назовите три типа систем «полимер – растворитель» по степени совместимости.
4. По какой формуле рассчитывается степень набухания α и что обозначают входящие в неё величины?
5. Как графически определяют константу скорости набухания K_n ?
6. Что такое контракция полимера и какие данные необходимы для её расчёта?
7. При каком условии в системе развивается давление набухания?
8. Почему набухание сетчатых полимеров всегда ограничено?
9. Какое уравнение используют для определения средней молекулярной массы цепи сетки по данным о набухании?
10. Какую величину определяют экспериментально при изучении равновесного набухания сетчатых эластомеров и как её рассчитывают?

Лабораторная работа 5

Определение поверхностного натяжения твердых тел

Цель работы: определение поверхностного натяжения твердых тел методом растекающейся капли.

Приборы и материалы: установки для измерения краевых углов смачивания, полимерная пластина, растворы вазелина и спирта.

Теоретические сведения

Если жидкость контактирует с твёрдым телом, то существуют две возможности:

1) молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате силы притяжения между молекулами жидкости собирают её в капельку. Так ведёт себя ртуть на стекле, вода на парафине или «жирной» поверхности. В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность;

2) молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате жидкость стремится прижаться к поверхности, расплывается по ней. Так ведёт себя ртуть на цинковой пластине, вода на чистом стекле или дереве. В этом случае говорят, что жидкость смачивает поверхность

Несмачивание – физическое явление отсутствия смачивания жидкостью поверхности материала.

Смачивание – физическое взаимодействие жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой жидкости.

Смачивание бывает двух видов:

1. Иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью);

2. Контактное (состоит из 3х фаз – твердая, жидкая, газообразная).

Степень смачивания характеризуется углом смачивания. Угол смачивания (или краевой угол смачивания) – это угол, образованный касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающими смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трёх фаз. Измеряется методом лежащей капли. Мерой смачивания служит краевой угол θ – это угол между плоскостью, касательной к поверхности жидкости, и стенкой (плоскостью поверхности твердого тела). Внутри краевого угла всегда находится жидкость. Для смачивающей жидкости θ – острый, для несмачивающей θ – тупой. При полном смачивании $\theta = 0$, при полном несмачивании $\theta = 180^\circ$.

Опыты, подтверждающие существование явлений смачивания и несмачивания.

Метод растекающейся капли

Краевой угол смачивания (θ) является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности мембран. Он определяется как угол между касательной АВ (рис. 1), проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела АА, при этом всегда отсчитывается от

касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы (мембраны), жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух)

Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в смачивании участвуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза-«предшественник», которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости.

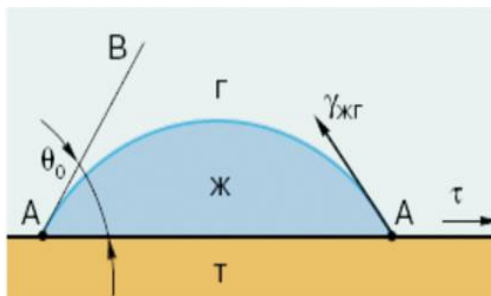


Рисунок 1. Метод растекающейся капли: краевой угол смачивания (θ) капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза – газ (г).

В соответствии с теорией Юнга-Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК. Одна сила – это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости (в мН/м).

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело – газ. Эта сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии (в мН/м) (adhesion - прилипание). Равновесный краевой угол θ находят из условия механического равновесия на ЛТК по основным размерам каплей жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте h и диаметру основания капли d . Значения $\cos \theta$ рассчитывают по формуле θ_0 :

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Таким образом, для определения краевого угла смачивания необходимо измерить высоту капли, h , и диаметр ее основания d . Параметры капли h и d измеряют с помощью установки (рис 2) основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли и исследуемой поверхности.

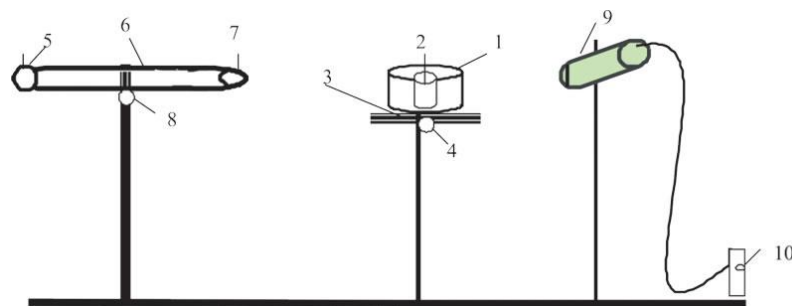


Рисунок 2. Схема установки для измерения краевых углов смачивания 1 – крышка измерительной ячейки; 2 – измерительная ячейка; 3 – столик-держатель; 4,8 – регулировочные винты; 5 – окуляр-микrometer; 6 – зрительная труба; 7 – объектив; 9 – осветитель; 10 – рукоятка для регулирования напряжения

Порядок выполнения работы

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку 2 устанавливают на столик-держатель 3. На подставку в измерительной ячейке 2 помещают исследуемую поверхность и включают лампу осветителя 9. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 8 и устанавливают зрительную трубу таким образом, чтобы объектив 7 находился примерно на уровне исследуемой мембраны. Закрепляют зрительную трубу с помощью винта 8. После этого, перемещая фокусирующим винтом 4 препаратодителя вперед и назад держатель 3, а также перемещая его вправо и влево винтом 4, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 5. Затем в кювету наливают 20 мл исследуемой жидкости, так, чтобы уровень жидкости равнялся половине высоты подставки в измерительной ячейке 2. С помощью микрошприца осторожно наносят каплю этой жидкости (1 мм^3) на поверхность мембраны у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 1. С помощью винта 4 окончательно регулируют положения держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки.

Параметры h и d определяют с помощью окуляр-микрометра 5. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлена подвижная шкала, разделенная на 10 делений, с перекрестием. Путем вращения барабана микрометрического винта шкалу можно вращать на 360 градусов.

С помощью винта 4 добиваются такого положения капли, чтобы она вся располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 10. Отметим, что изображение капли на мембране получается перевернутым. Для измерения диаметра основания капли вращением окуляр-микрометра 5 перемещают его перекрестие по вертикали и совмещают перекрестие с изображением пластинки (с границей раздела капля – поверхность пластинки). Отмечают границы левого и правого угла капли в единицах деления шкалы, n_1 и n_2 , а затем по разнице $n_2 - n_1$ вычисляют параметр d . Аналогично определяют высоту капли, предварительно повернув шкалу на 90 градусов.

Согласно стандартной методике разработанной для полимерных объектов, при исследовании смачивания поверхностей водой измерения краевых углов

можно начинать через интервал от 20 до 25 мин после нанесения капли. Вместо дистиллированной воды используют 0.02 М раствор NaCl. Объем капли раствора составляет 1 мм³.

При измерениях краевого угла большое значение имеет чистота пластинок, шприцов, посуды, так как случайные загрязнения могут сильно изменить величины краевого угла. Поэтому пластинки необходимо тщательно обезжиривать и брать только пинцетом за ребро или угол пластинки. Шприц при смене раствора надо каждый раз тщательно промывать.

По результатам проведенных измерений построить график зависимости краевого угла смачивания воды для полимера в зависимости от содержания 1) глицерина 2) спирта.

Контрольные вопросы

1. Что такое краевой угол смачивания θ и в каких пределах он изменяется?
2. Чем отличаются смачивающая и несмачивающая жидкости с точки зрения краевого угла?
3. Какие силы, согласно теории Юнга, действуют на линию трехфазного контакта?
4. Как по измеренным высоте h и диаметру основания d капли рассчитать $\cos \theta$?
5. Почему для гидрофобных поверхностей капля воды имеет шарообразную форму, а для гидрофильных - растекается?
6. Какие основные узлы входят в установку для измерения краевых углов и для чего служит катетометр?
7. Почему перед измерениями необходимо тщательно обезжиривать пластинки и использовать только пинцет?
8. Что такое иммерсионное и контактное смачивание?
9. Почему измерения краевых углов начинают через 20–25 минут после нанесения капли, а не сразу?
10. Как зависит краевой угол смачивания от содержания спирта или глицерина в воде и почему?

Лабораторная работа 6 Определение плотности полимеров методом гидростатического взвешивания

Цель работы: научиться определять плотность полимерного материала методом гидростатического взвешивания.

Приборы и материалы: аналитические весы, химические стаканы образцы полимеров, дистиллированная вода.

Теоретические сведения

Полимеры – это высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Полимеры бывают неорганические и органические, аморфные и кристаллические, все они состоят из мономерных звеньев, соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. **Полимер** – это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико (в ином случае соединение будет называться олигомером). Во многих случаях количество звеньев может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. Как правило, полимеры – вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие относят к органическим соединениям, однако существует и множество неорганических полимеров. Большое число полимеров получают синтетическим путём на основе простейших соединений элементов природного происхождения путём реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений. Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т.п.

Плотность полимера относится к группе физико-механических показателей.

Плотность - величина, определяемая как отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму или площади. Плотности тел, определенные в среде смачивающих и несмачивающих их поверхность жидкостей, могут сильно различаться. Поэтому обязательно указываются условия, при которых определена плотность полимера. сущность метода гидростатического взвешивания заключается в сравнении масс одинаковых объёмов испытуемого вещества жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Метод плотности (объёмной массы) формованных плотности до 0,1 %.

Гидростатическое взвешивание - метод определения плотности тела с учётом выталкивающей силы жидкости. В основе метода лежит закон Архимеда: на тело, погружённое в жидкость, действует выталкивающая сила, равная весу вытесненной жидкости.

Принцип метода

Метод основан на законе Архимеда: на тело, погружённое в жидкость, действует выталкивающая (архимедова) сила, равная весу вытесненной телом жидкости. При погружении образца в жидкость его вес уменьшается на величину этой силы, что позволяет определить объём образца через плотность рабочей жидкости.

Порядок выполнения работы.

Для испытания применяют образцы массой 0,2-5,0 г. Получить у преподавателя образцы для определения, взвесить образец с точностью до 0,0001 г - это масса образца (m_1). Установить подставку со стаканом, наполненным рабочей жидкостью (дистиллированная вода), на столик весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было пузырьков воздуха, и проводят взвешивание, определяя массу (m). Плотность рассчитывают по формуле

$$\rho = m_1 / (m_1 - m)$$

где m_1 - вес образца в воздухе, г; m - вес образца в воде, г. Результат записывают с тремя знаками после запятой. За результат принимают среднее арифметическое из двух определений.

Контрольные вопросы

1. Что такое полимеры? Приведите примеры природных и синтетических полимеров.
2. Чем отличаются полимеры от олигомеров?
3. Дайте определение плотности вещества. В каких единицах она измеряется в системе СИ?
4. Сформулируйте закон Архимеда. Как он применяется в методе гидростатического взвешивания?
5. Почему важно указывать условия (температуру, тип жидкости), при которых определена плотность полимера?
6. Какие факторы могут повлиять на точность измерения плотности методом гидростатического взвешивания? Приведите не менее трёх примеров.
7. Почему для измерений используют дистиллированную воду? Что изменится если взять другую жидкость?
8. Объясните, зачем нужно следить, чтобы образец не касался дна и стенок сосуда при взвешивании в жидкости.
9. Почему важно удалять пузырьки воздуха с поверхности образца перед взвешиванием в жидкости? Как это влияет на результат?
10. В чём преимущество метода гидростатического взвешивания перед простым измерением объёма и массы для тел сложной формы?

Лабораторная работа 7 Определение сорбционного увлажнения (влагопоглощения) полимеров

Цель работы: научиться определять влагопоглощение полимерных материалов.

Приборы и материалы: весы аналитические; эксикатор с керамической решеткой, образцы полимеров, дистиллированная вода.

Теоретические сведения

Полимеры — это высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев (мономеров), связанных химическими связями. Полимеры делятся на природные (целлюлоза, крахмал, белки) и синтетические (полиэтилен, полиамид, поливинилхлорид и др.). По отношению к нагреву они подразделяются на термопластичные (размягчаются при нагреве и затвердевают при охлаждении) и терморезистивные (при нагреве необратимо сшиваются).

Свойства полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой, степенью кристалличности и наличием функциональных групп. Важнейшими физико-механическими показателями являются плотность, прочность, эластичность, а также способность к взаимодействию с низкомолекулярными веществами, в частности с водой.

Сорбционное увлажнение полимеров — это процесс поглощения влаги из окружающей среды (паров воды) полимерным материалом. Количество поглощенной влаги и скорость сорбции напрямую влияют на физико-механические, диэлектрические и эксплуатационные свойства полимера.

Пористые материалы обладают способностью поглощать влагу, содержащуюся в окружающем воздухе. Это явление носит название сорбционного (гигроскопического) увлажнения, которое протекает при отсутствии разности температур воздуха и материала. Влага, поглощаемая пористым материалом из окружающего его воздуха, называется сорбционной.

Если высушенный образец пористого материала поместить в воздушную среду с определенной температурой и относительной влажностью, то с течением времени образец поглотит некоторое количество влаги. При дальнейшем пребывании материала в воздухе с постоянной температурой и влажностью количество поглощаемой влаги останется неизменным. Если изменить температуру или влажность окружающего воздуха, постепенно приходит в соответствие с этими изменениями и количество влаги, содержащейся в материале.

Сорбционное увлажнение происходит за счет сил молекулярного взаимодействия между поверхностью материала и молекулами водяных паров, которые обволакивают поверхность его пор и капилляров.

Количество сорбционной влаги зависит от вида материала, упругости водяного пара и температуры воздуха. В материалах с развитой пористой структурой (например, древесина) сорбционной влаги содержится в большем количестве, чем в материалах с более плотной структурой (бетон, кирпич,

керамика). Повышение относительной влажности и понижение температуры воздуха способствует ее увеличению. Зависимость между сорбционной влажностью материала и относительной влажностью воздуха определяется экспериментальным путем.

Влагосодержание материала определяется величиной относительной массовой влажности и выражается в процентах.

Порядок выполнения работы

Образцы испытуемого материала предварительно взвешивают, а затем устанавливают на решетку внутри эксикатора, который частично заполнен водой, при этом вода в эксикаторе не должна соприкасаться с образцами. Эксикатор закрывают и образцы выдерживают в течение 24 ч при температуре $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$, после чего снова взвешивают.

Обработка результатов: сорбционное увлажнение в процентах вычисляют по формуле:

$$W_{\text{сорб}} = (m_1 - m_2) / m_2 * 100\%$$

где m_1 - масса образца после выдержки над водой, г, m_2 - масса сухого образца, г.

Вычисляют среднее арифметическое значение по результатам определений сорбционного увлажнения не менее двух параллельных образцов. Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

Контрольные вопросы:

1. Что называется сорбционным увлажнением полимеров?
2. От каких факторов зависит количество сорбционной влаги в материале?
3. Как влияют относительная влажность и температура воздуха на сорбционное увлажнение?
4. Какие полимеры называют гидрофильными, а какие гидрофобными? Приведите примеры.
5. Как степень кристалличности полимера влияет на влагопоглощение?
6. Запишите формулу для расчета сорбционного увлажнения и поясните все обозначения.
7. Какой прибор используется для создания постоянной влажной среды? Почему вода не должна соприкасаться с образцами?
8. Какова продолжительность и температура выдержки образцов в эксикаторе?
9. Почему для расчета берут среднее арифметическое значение из результатов не менее двух параллельных образцов?

Лабораторная работа 8

Определение теплоты растворения неизвестной соли

Цели работы:

1. Определение постоянной (теплоемкости) калориметрической системы.
2. Определение интегральной теплоты растворения неизвестной соли.

Приборы и материалы: калориметр с изотермической оболочкой, калориметрический стакан, мешалка, термометр Бекмана, пробирка для соли, секундомер, весы, дистиллированная вода, соль с известной теплотой растворения (КСl или NH₄Cl), неизвестная соль и миллиметровая бумага.

Теоретические сведения

Процесс растворения твердого соединения (соли) с ионной кристаллической решеткой в воде или каком-либо другом растворителе можно разбить на две стадии:

1) разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга или на расстояние, определяемое объемом раствора;

2) взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя.

Изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки и удалении ионов соли на бесконечное расстояние друг от друга носит название энергии решетки $\Delta H_{\text{реш}}$ и является эндотермической величиной $\Delta H_{\text{реш}} > 0$. Изменение энтальпии при взаимодействии положительных и отрицательных ионов с молекулами растворителя называется теплотой сольватации (гидратации) ΔH_s^{\pm} и является экзотермической величиной $\Delta H_s^{\pm} < 0$.

Экспериментально наблюдаемые теплоты растворения являются сравнительно небольшими величинами, имеют порядок единиц и десятков килоджоулей, и представляют собой алгебраическую сумму энергии решетки и теплоты сольватации, что объясняется следующей схемой:

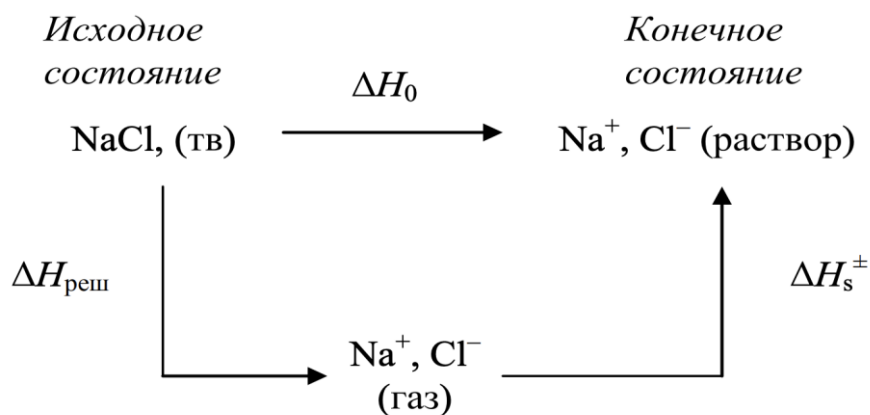


Рис. 1.1. Схема процесса растворения соли

Учитывая, что изменение энтальпии не зависит от пути процесса, получаем:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_s^{\pm}$$

где ΔH_0 - это первая интегральная теплота растворения.

Знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Под интегральной теплотой растворения соли ΔH_m понимают тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при $T=\text{const}$) 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) соли в данном количестве растворителя с образованием раствора молярной концентрации m .

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔH_m от молярности m раствора приведена на рис. 1.2.

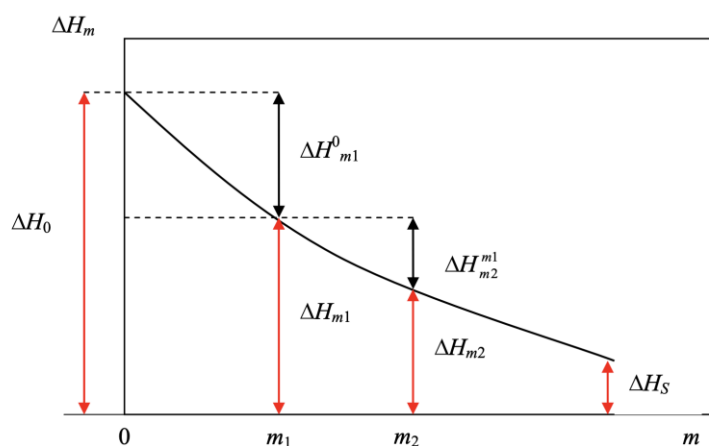


Рис. 1.2. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Значение ΔH_0 равно первой интегральной теплоте растворения; она равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая интегральная теплота растворения ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к концентрации $m = 0$. Отрезок ΔH_s соответствует последней или полной интегральной теплоте растворения, которая равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Различают две теплоты разведения: интегральную и промежуточную. Интегральной теплотой разведения называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, то есть до $m = 0$. Тогда:

$$\Delta H^0_{m1} = \Delta H_0 - \Delta H_{m1}$$

Промежуточной теплотой разведения называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 . Она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H^{m2}_{m1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}$$

Описание калориметрической системы

Тепловые эффекты определяются с помощью специального прибора — калориметра. В лабораторной практике наиболее часто используется калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис. 1.3.

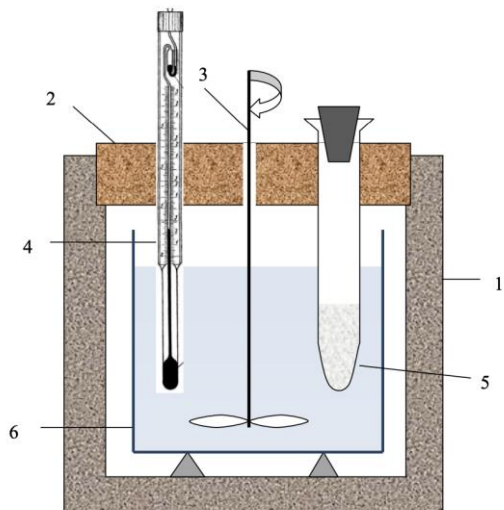


Рис. 1.3. Схема калориметрической системы

Калориметрическая система включает:

1. калориметрическую жидкость;
2. калориметрический стакан, мешалку и термометр, погруженные в калориметрическую жидкость.

Тепловой эффект процесса растворения соли определяется по изменению температуры в калориметре Δt . В общем виде тепловой эффект процесса равен:

$$Q = (g_1 * G_{p1} + K) * \Delta t$$

Q — количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в ходе процесса, Дж;

g_1 — масса калориметрической жидкости (воды), г;

G_{p1} — удельная теплоемкость калориметрической жидкости (для воды $G_{p1} = 4,184$ Дж/(г·К));

K — постоянная калориметра (суммарная теплоемкость всех частей калориметрической системы: стакана, мешалки, погруженной части термометра), Дж/К;

Δt — действительное изменение температуры в ходе процесса (с учетом поправки на теплообмен), К или °С.

Постоянную калориметра K определяют экспериментально, проводя в калориметре процесс с известным тепловым эффектом. Обычно для этого используют растворение хлорида калия (KCl), тепловой эффект которого точно известен.

$$K = Q_{KCl} / \Delta t_{KCl} - g_1 * G_{p1}$$

Q_{KCl} — количество теплоты, поглощаемое при растворении навески KCl; рассчитывается по формуле $Q_{KCl} = q_{удельное} * g_{KCl}$, где $q_{удельное}$ — справочная удельная теплота растворения KCl;

Δt_{KCl} — изменение температуры, измеренное при растворении навески KCl.

Определение теплоты растворения неизвестной соли

Зная постоянную калориметра K , можно определить количество теплоты Q_x , поглощенное или выделившееся при растворении навески неизвестной соли:

$$Q_x = (g_l * G_{pl} + K) * \Delta t_x$$

Удельная теплота растворения неизвестной соли q_x рассчитывается по формуле:

$$q_x = Q_x / g_x$$

Q_x — количество теплоты, полученное в опыте с неизвестной солью, Дж;

g_x — навеска неизвестной соли, г;

q_x — удельная теплота растворения, Дж/г.

Интегральная (молярная) теплота растворения ΔH_m связана с удельной теплотой растворения соотношением:

$$\Delta H_m = q_x * M$$

где M — молярная масса растворяемой соли, г/моль.

Методика определения изменения температуры

Вследствие некоторой разности температуры воздуха и калориметра между ними происходит теплообмен. Незначительное количество тепла выделяется при трении мешалки о калориметрическую жидкость. Чтобы ввести поправки, учитывающие теплообмен и позволяющие определить действительное изменение температуры, весь калориметрический опыт делят на три периода (рис. 1.4):

1. Предварительный период (продолжительностью не менее 7 минут) — дает представление о тепловом обмене калориметрической системы с окружающей средой. Во время этого периода необходимо сделать 7 отсчетов температуры через каждую минуту (или через 30 секунд).

2. Главный период — время протекания основного процесса растворения. Начинается в момент введения соли в калориметр. Число отсчетов зависит от скорости растворения соли; для большинства солей период длится 0,5–2 минуты.

3. Заключительный период (длительностью не менее 7 минут) — дает представление о тепловом обмене системы после достижения максимальной или минимальной температуры. Требуется не менее 7 отсчетов через каждую минуту.

Действительную величину изменения температуры Δt с учетом поправки на теплообмен определяют графически.

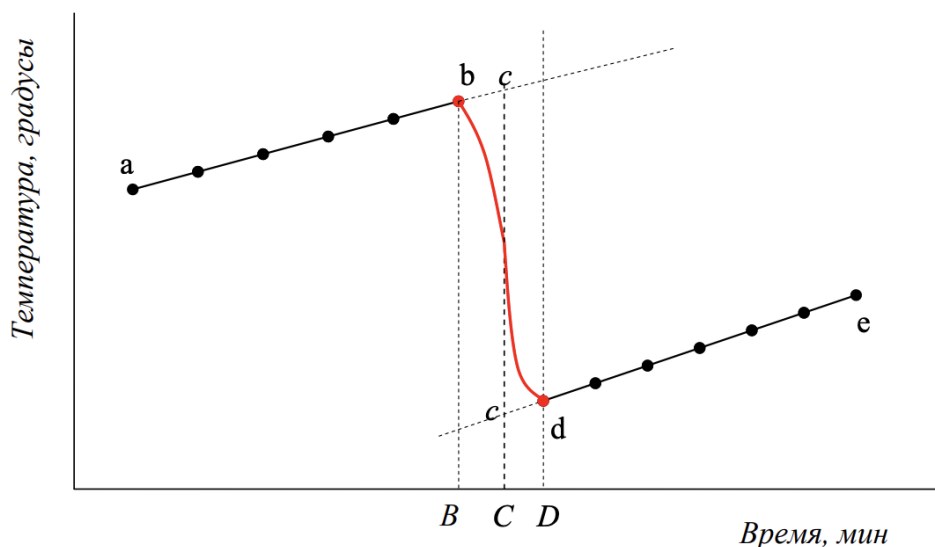


рис 1.4 Графическое определение изменение Δt

Прямые ab и de экстраполируют (продолжают) к середине диаграммы. Время главного периода BD делят пополам и из полученной точки C восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми cc , выраженный в градусах, даёт искомое действительное изменение температуры Δt . Точность определения Δt будет тем выше, чем меньше продолжается главный период.

На рис. 1.4 приведен график для эндотермического процесса растворения соли.

Изменение температуры калориметрической жидкости обычно не превышает $2 - 3^\circ$. Это изменение должно быть измерено с точностью не менее чем $0,01^\circ$. В работах, требующих измерения разности температур с достаточной точностью (когда абсолютное значение температуры не имеет значения), применяют термометр с произвольной шкалой, предложенный Бекманом.

Методика выполнения работы

Выполнение работы начинается с определения постоянной калориметрической системы.

Первый опыт с известной солью.

На аналитических весах взвешивают $5,00$ г известной соли (KCl или NH_4Cl), пересыпают навеску в чистую сухую пробирку. Затем мерным цилиндром отмеряют 250 мл дистиллированной воды, выливают в пластиковый стакан, который устанавливают в калориметре. Через отверстия в крышке калориметра опускают в стакан с водой мешалку, термометр Бекмана и пробирку с солью. При этом необходимо убедиться, что термометр не касается дна стакана, а мешалка во время работы не задевает за термометр во избежание его поломки. Далее следует проверить, какую температуру показывает термометр Бекмана, настроен ли он на нужную температуру.

По окончании подготовительных операций начинают эксперимент по определению изменения температуры, как описано в разделе «Методика определения изменения температуры». Для этого начинают с помощью мешалки непрерывно и равномерно перемешивать воду в стакане и через каждую минуту записывают показания термометра. Это так называемый подготовительный период, продолжаю-

щийся не менее 7 минут. За это время устанавливается равномерный ход температуры, когда за каждую минуту изменения температуры станут одинаковыми или почти одинаковыми. Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был пропущен, то в таблице с данными следует сделать прочерк и записать следующий отсчет под своим порядковым номером.

По истечении 7–8 минут равномерного изменения температуры, пробирку с известной солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке (можно использовать бумажную воронку для того, чтобы соль не попала на края отверстия) высыпая соль в воду, продолжая перемешивать раствор. С этого момента начинается главный период опыта. Во время главного периода также продолжают регистрацию и запись температуры.

Конец главного периода и начало заключительного периода находят по вновь установившемуся равномерному ходу температуры. Во время заключительного периода продолжают регистрировать и записывать температуру также через каждую минуту в течение не менее чем 7 минут. После окончания опыта осторожно вынимают из калориметра термометр Бекмана, пробирку, мешалку и выливают раствор из стакана. Стакан и мешалку промывают дистиллированной водой.

Результаты опыта с известной солью заносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Экспериментальные данные

Опыт с известной солью		Опыт с неизвестной солью	
Соль_	Масса соли = Масса воды =	№_	Масса соли = Масса воды =
Вре- мя, мин	Показания термометра, градусы	Вре- мя, мин	Показания термометра, градусы
1		1	
2		2	
...		...	

Определение действительного изменения температуры при растворении соли проводят графически.

Для этого по полученным в эксперименте данным строят график на миллиметровой бумаге в координатах: показания термометра Бекмана - время (рис.1.4). Рекомендуемый масштаб при построении графика: 1 градус = 10 см, 1 мин = 5 мм. Если опыт проведен тщательно, то изменения температуры до начала растворения соли и после него изображаются прямыми линиями. Таким образом, определяют Δt при растворении известной

Второй опыт с неизвестной солью.

Для определения теплоты растворения неизвестной соли проводят эксперимент по той же методике. Взвешивают навеску неизвестной соли 5,00 г, помещают её во вторую сухую пробирку. В стакан наливают 250 мл дистиллированной воды. Объем воды отмеряют с помощью мерного цилиндра. Стакан с водой устанавливают в калориметр. В крышку снизу вставляют мешалку и закрывают калориметр крышкой. Сверху в отверстия в крышке вставляют термометр Бекмана и пробирку с неизвестной солью. При постоянном

равномерном перемешивании раствора регистрируют и записывают показания термометра Бекмана через каждую минуту в течении как минимум 7-8 минут до высыпания соли (подготовительный период) и 7-8 минут после высыпания соли. Все показания термометра Бекмана помещают в таблицу 1.1. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график в координатах температура - время, определяют Δt_x при растворении неизвестной соли.

Порядок выполнения работы на УЛК «Химия»

Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводится согласно приложению 1. Следует обратить внимание на то, что в термостат не наливается вода и он не подключается к электропитанию.

В первом опыте для определения постоянной калориметра в стакан налить 70-100 мл дистиллированной воды. Стакан установить в калориметр (термостат), закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (КСI или NH₄Cl). Провести растворение соли по методике, описанной выше. Измерение температуры следует проводить через каждые 20-30 сек. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать постоянную калориметра.

Во втором опыте определить изменение температуры при растворении неизвестной соли. Стакан ополоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как в первом опыте, количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения. Графическим методом определить изменение температуры и рассчитать интегральную теплоту растворения.

Последовательность проведения расчетов

Количество теплоты, выделяющееся при растворении известной соли КСИ, можно определить через удельную теплоту растворения или через интегральную теплоту растворения:

$$Q_{КСI} = q_{КСI} * g_{КСI} = n_{КСI} * \Delta H_{mКСI}$$

где - $q_{КСI}$ удельная теплота растворения известной соли, Дж/г;

$g_{КСI}$ - масса известной соли, г;

$n_{КСI}$ - количество молей известной соли, взятой для растворения, моль;

$\Delta H_{mКСI}$ интегральная теплота растворения, Дж/моль.

Расчет проводится на основе интегральной теплоты растворения $\Delta H_{mКСI}$, которая зависит от моляльной концентрации полученного раствора. Значения интегральных теплот растворения некоторых солей в воде приведены ниже в табл. 1.2.

Расчет величины $Q_{КСI}$ выполняется следующим образом:

1. находим количество молей КСИ:

$$n_{КСI} = g_{КСI} / M_{КСI}$$

2. вычисляем моляльную концентрацию соли в растворе по формуле

$$m_{\text{KCl}} = (n_{\text{KCl}} * 1000) / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - объем взятой для эксперимента дистиллированной воды, мл.

3. по величине m_{KCl} находим в справочной таблице 1.2 значение ΔH_{mKCl} в кДж/моль;

4. подставляем ΔH_{mKCl} (Дж/моль) в формулу (1.12) и рассчитываем величину Q_{KCl} в Дж.

На основании экспериментальных данных, полученных в результате первого опыта с известной солью, и графического определения значения Δt_{KCl} рассчитываем постоянную калориметра по уравнению:

$$K = (Q_{\text{KCl}} / \Delta t_{\text{KCl}}) - g_1 * G_{\text{P1}}$$

После второго эксперимента с неизвестной солью и графического определения Δt_x рассчитываем теплоту растворения неизвестной соли Q_x по формуле:

$$Q_x = (g_1 * G_{\text{P1}} + K) * \Delta t_x$$

Используя полученную величину теплового эффекта растворения неизвестной соли Q_x , вычисляем удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = Q_x / g_x$$

Название неизвестной соли студент узнаёт у преподавателя по номеру соли. Рассчитываем интегральную теплоту растворения этой соли ΔH_{mx} в Дж/моль:

$$\Delta H_{\text{mx}} = q_x * M_x$$

Затем определяем молярную концентрацию водного раствора неизвестной соли и интегральную теплоту её растворения по таблице 1.2 следующим образом:

1. находим количество молей неизвестной соли $n_x = g_x / M_x$

2. вычисляем молярную концентрацию (моль/1000г H₂O) этой соли в растворе по формуле:

$$m_x = (n_x * 1000) / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

3. по величине m_x находим в справочной таблице 1.2 значение $\Delta H_{\text{mx}}^{\text{таб}}$ в кДж/моль.

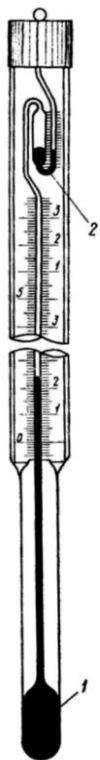
Проводим сравнение экспериментально полученной интегральной теплоты растворения неизвестной соли ΔH_{mx} со справочной величиной $\Delta H_{\text{mx}}^{\text{таб}}$. Рассчитываем относительную погрешность определения теплоты растворения неизвестной соли по формуле:

$$\Delta = (| \Delta H_{\text{mx}}^{\text{таб}} - \Delta H_{\text{mx}} | / \Delta H_{\text{mx}}^{\text{таб}}) * 100\%$$

Термометр Бекмана

Термометр Бекмана предназначен для измерений с достаточной точностью (10⁻²К) небольших разностей температур в различных интервалах абсолютных температур. Термометр позволяет с высокой точностью определять малые изменения температуры, находящиеся в пределах от -30 до +110°С. Особенность его устройства состоит в возможности изменять количество ртути в основном (нижнем) резервуаре 1 в соответствии с областью измерений. Для этого термометр снабжен верхним (запасным) резервуаром 2, куда можно переводить ртуть из основного резервуара (для измерений при высоких температурах) или переводить её

в основной резервуар (для измерений при низких температурах). Шкала такого термометра, имеющего длину 25–30 см, градуирована всего на 5° (иногда на 2 или 6°) с отметкой между ними десятых и сотых долей. Переводя некоторое количество ртути из нижнего резервуара в верхний, или добавляя из верхнего резервуара в нижний, всегда можно настроить термометр так, чтобы температура раствора попадала в середину интервала этой условной шкалы (между 2 и 4°). Чтобы настроить термометр, необходимо привести в соприкосновение ртуть обоих резервуаров. Для этого подогревая рукой, а если этого недостаточно, то опустив в теплую воду, вызывают расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. Затем, быстро перевернув термометр головкой вниз, добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из нижнего резервуара, и слилась с ней. После этого термометр осторожно, чтобы не разорвать столбик ртути, возвращают в прежнее вертикальное положение. Для изменения количества ртути в нижнем резервуаре его нагревают рукой до тех пор, пока ртуть в виде капли не появится в верхней части резервуара. Затем, если требуется убавить количество ртути в нижнем резервуаре, встряхиванием отрывают выступившую капельку ртути, и она переходит в верхний резервуар. Если требуется добавить ртуть в нижний резервуар, то термометр быстро переворачивают головкой вниз. Ртуть в запасном резервуаре сливается с



капелькой, выступающей из капилляра. После этого термометр аккуратно переворачивают в нормальное положение, следя, чтобы ртуть в запасном резервуаре не оторвалась от ртутного столбика шкалы. После того как некоторое количество ртути перельётся из верхнего сосуда в нижний, термометр встряхивают. Запасная ртуть при этом отрывается от ртутного столбика шкалы. Доливание и отливание ртути производят до тех пор, пока не установят термометр для измерений в заданном интервале температур. Все вышеперечисленные операции проделывают до тех пор, пока мениск ртути не будет находиться в интервале от 2 до 4°.

Если в ходе опыта температура должна повышаться, то в правильно настроенном термометре при погружении его в калориметрическую жидкость до начала опыта мениск ртути должен находиться в нижней трети шкалы, если же ожидается понижение температуры - в верхней трети шкалы.

С настроенным термометром следует обращаться особенно осторожно, его нельзя класть на стол или оставлять длительное время при комнатной температуре.

Примечание. Обычно для работы выдается термометр Бекмана, уже настроенный на рабочую температуру. В случае недоразумений следует обратиться к преподавателю или лаборанту. Работать с термометрами Бекмана следует очень осторожно.

Таблица 1.2

Интегральная теплота растворения солей в воде

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль (при 25°C)				m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль (при 18°C)
	KCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl		NaNO ₃
0,00	17,23	3,89	-37,13	14,73	0,00	–
0,01	17,39	4,06	-36,97	14,85	0,0087	21,26
0,02	17,44	4,10	-36,86	14,94	0,0174	21,28
0,05	17,51	4,18	-36,71	15,02	0,035	21,27
0,1	17,55	4,25	-36,48	15,10	0,07	21,21
0,2	17,57	4,27	-36,34	15,19	0,14	21,08
0,3	17,55	4,25	-36,19	15,23	0,28	–
0,4	17,50	4,16	-36,07	15,27	0,56	20,11
0,5	17,43	4,10	-35,98	15,27	1,11	18,96
1,0	17,28	3,79	-35,65	15,31	2,22	17,12
2,0	16,72	3,18	-35,15	15,27	2,78	16,39
3,0	16,17	2,66	-34,52	15,23	5,56	13,94
4,0	15,75	2,26	-33,89	15,19	11,11	11,26
5,0		1,99	-33,18	15,15		
6,0		1,88	-32,43	15,10		
7,0			-31,63	15,02		
Насыщенный раствор	15,45	1,95	-19,35	15,02		
$m_{\text{насыщ}}$	4,82	6,15	19,9	7,35		

Вопросы для контроля и самоконтроля

1. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
2. Что называется интегральной теплотой растворения?
3. Что называется дифференциальной теплотой растворения?
4. В чём различие интегральной и дифференциальной теплоты растворения?
5. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – с повышением температуры? От чего это зависит?
6. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
7. Опишите устройство термометра Бекмана и принцип его работы.

8. Как настраивается термометр Бекмана?
9. С какой точностью можно определить изменение температуры с помощью термометра Бекмана?
10. Для чего необходимо перемешивание при проведении опыта?
11. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика?

Литература

1. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. — 3-е изд., пер. и доп. — Москва: Юрайт, 2025. — 452 с. — ISBN 978-5-534-17490-8.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. — 3-е изд., доп. и испр. — Москва: Агар, 2001. — 320 с. — ISBN 5-89218-127-8.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для физ.-технол. спец. вузов / Ю.Г. Фролов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия, 1989. — 462 с. — ISBN 5-7245-0244-5.
4. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров [и др.]; под ред. Ю.Г. Фролова. — Москва: Химия, 1986. — 215 с.
5. Кравцова, Е.Д. Коллоидная химия: учебно-методическое пособие / Е.Д. Кравцова, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева; Сиб. федер. ун-т, Ин-т цветных металлов. — Красноярск: СФУ, 2025. — 129 с.
6. Масютин, А.Я. Лабораторный практикум по физической химии / А.Я. Масютин, Е.Ю. Ван. — Калининград: Издательство БФУ им. И. Канта, 2024. — 59 с. — ISBN 978-5-9971-0902-8.
7. Практикум по физической химии / под ред. И.В. Кудряшова. — Москва: Высшая школа, 1986.
8. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. — Москва: Химия, 1995. — 336 с. — ISBN 5-7245-0946-6.
9. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография / В.И. Ролдугин. — 2-е изд., испр. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2026. — 568 с. — ISBN 978-5-91559-116-4.
10. Нартова, А.В. Физика и химия поверхности: учебное пособие / А.В. Нартова. — Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2024. — 143 с. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/142625.html> — ISBN 978-5-4437-1558-2.
11. Рыльцова, И.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие / И.Г. Рыльцова, А.А. Соловьева, Е.Н. Губарева [и др.]. — Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2024.
12. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Научный мир, 2007.
13. Киреев, В.В. Методы определения размеров и формы макромолекул: практикум / В.В. Киреев. — М.: РХТУ, 1992. — 54 с.
14. Сапаев, Х.Х. Экспериментальные методы анализа свойств полимеров: учебное пособие / Х.Х. Сапаев, А.С. Садулаева. — Грозный: Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, 2025.
15. Агеев, Е.П. Практикум по физической химии. Термодинамика: учебное пособие для студ. учреждений высш. проф. образования / Е.П. Агеев, В.В. Лу-

- нин; под ред. Е.П. Агеева, В.В. Лунина. — М.: Издательский центр «Академия», 2010. — 224 с. — ISBN 978-5-7695-6809-1.
16. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. — М.: Наука, 1985.
 17. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
 18. Уайт, Дж.Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой; пер. с англ. — СПб.: Профессия, 2006.
 19. Циклис, Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д.С. Циклис. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1976. — С. 383-395 (Глава 11: Методика измерения поверхностного натяжения и смачиваемости).
 20. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров / под ред. В.Н. Цветкова. — М.: Химия.
 21. Мелвин-Хьюз, Е.А. Физическая химия / Е.А. Мелвин-Хьюз; пер. с англ. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.
 22. Гайдадин, А.Н. Оценка структуры термопластичных эластомеров методом равновесного набухания / А.Н. Гайдадин, С.А. Сафронов, М.Ю. Куликова [и др.] // Каучук и резина. — 2015. — № 3. — С. 4-7.
 23. Цыренова, С.Б. Методические указания (с программой) и контрольные задания по коллоидной химии. Часть 2 / С.Б. Цыренова. — Улан-Удэ, 2004.
 24. Справочник химика. Том III. — М.-Л.: Химия, 1965.
 25. Практикум по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова. — М.: Химия, 1986.
 26. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. — М.: Высшая школа, 1992.
 27. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопов. — М.: Наука, 1979.
 28. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. — М.: Химия, 1977.
 29. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М.: Химия, 1975.
 30. Эмануэль, Н.М. Химическая физика полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. — М.: Наука, 1988.