

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ –
МСХА имени К.А. ТИМИРЯЗЕВА

Институт агrobiотехнологии

Кафедра химии

ХИМИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ

МОСКВА 2024

Химия физическая и коллоидная: Рабочая тетрадь. Учебное пособие для обучающихся по направлению 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение»/ М.В. Григорьева, С.Л. Белопухов, И.И. Дмитревская. М.: РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2024, 61 с.

Рабочая тетрадь составлена в соответствии с программой дисциплины «Химия физическая и коллоидная» для обучающихся направления 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение (бакалавриат), является частью учебно-методического комплекса по дисциплине. Предназначена для подготовки и выполнения обучающимися лабораторных работ по дисциплине, а также самостоятельной работы.

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией института Агробиотехнологии (протокол № 09 от 27.03.2024 г.)

© Григорьева М.В., Белопухов
С.Л., Дмитревская И.И.,
составители, 2024
© ФГБОУ ВО РГАУ–МСХА
имени К.А. Тимирязева, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лабораторная работа № 1. Определение электродных потенциалов и концентрации ионов в растворе методом измерения электродвижущих сил.	4
Лабораторная работа № 2. Буферные системы. Изучение свойств буферных и небуферных систем. Определение буферной емкости раствора. Определение рН потенциометрическим методом в биологических объектах.	10
Лабораторная работа № 3. Электрическая проводимость и её использование для анализа растворов электролитов.	17
Лабораторная работа № 4. Термохимия. Закон Гесса. Определение тепловых эффектов химических реакций. Определение энтропии реакции.	22
Лабораторная работа № 5. Адсорбция и поверхностные явления.	32
Лабораторная работа № 6. Коллоиды, их образование и свойства.	40
Лабораторная работа № 7. Коагуляция коллоидов.	45
Лабораторная работа № 8. Определение ИЭТ гидрофильного золя желатины вискозиметрическим методом.	50
Лабораторная работа № 9. Изучение адсорбции уксусной кислоты почвой.	55

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И КОНЦЕНТЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Вычислите теоретическую величину ЭДС гальванического элемента Даниеля-Якоби ($E_{\text{теор}}$):

Нормальный потенциал медного электрода $\varepsilon_{\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

Нормальный потенциал цинкового электрода $\varepsilon_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

Поскольку $f_{\text{a,CuSO}_4} = f_{\text{a,ZnSO}_4}$, теоретическая ЭДС элемента Даниеля-Якоби будет равна

$$E_{\text{теор}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0$$

Вычисленную теоретическую величину ЭДС записывают в соответствующую графу таблицы 1 и, после выполнения эксперимента, сравнивают её с ЭДС, найденной опытным путем. Эти величины должны отличаться не более чем на 0,05 В.

2. Вычислите теоретически ЭДС медного концентрационного элемента по уравнению

$$E_{\text{теор}} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a'_{\text{Cu}^{2+}}}{a''_{\text{Cu}^{2+}}}$$

где $-\frac{2,303}{F} = 0,0577 + 0,0002(t - 18)$ для любой температуры t , n – валентность ионов Cu^{2+} ; a' – активность ионов меди в 1 М растворе сульфата меди; f' – коэффициент активности ионов меди 1 М растворе сульфата меди, равный 0,041; a'' – активность ионов меди в 0,01 М растворе сульфата меди; f'' – коэффициент активности ионов меди в 0,01 М растворе сульфата меди, равный 0,41.

Вычисленную теоретическую величину $E_{\text{теор}}$ записывают в соответствующую графу таблицы 1 и, после выполнения эксперимента, сравнивают её с величиной, найденной опытным путем.

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: овладение навыками работы на иономере при измерении электродвижущей силы гальванических цепей с помощью электродов первого и второго рода. Расчет электродных потенциалов и концентрации ионов в растворах.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Потенциометр «Иономер универсальный ЭВ -74»;
2. Набор электродов первого рода, электрода сравнения, окислительно-восстановительного электрода;
3. Подставка для электродов с измерительным стаканчиком;
4. Растворы электролитов: 1М соли CuSO_4 , ZnSO_4 , 0,01 М CuSO_4 , KCl (насыщенный раствор), 0,1 М растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, почва №1 и №2.

Задание 1. Измерение ЭДС медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниеля – Якоби).

Схематическая запись элемента:



$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$$

В проточную электродную ячейку медного полуэлемента наливают до половины её объема 1М раствор CuSO_4 ($f_a = 0,041$) и опускают в раствор медную пластинку. В проточную электродную ячейку цинкового полуэлемента наливают столько же 1М раствора ZnSO_4 ($f_a = 0,041$) и погружают в него цинковую пластинку. Собранные электроды закрепляют в штативе. На столик штатива устанавливают стаканчик с насыщенным раствором KCl и приступают к измерению ЭДС. Для этого необходимо присоединить зажимы к электродам и снять показания с прибора. Найденную опытным путем ЭДС ($E_{\text{оп}}$) записывают в таблицу 1 в вольтах. Сравнивают с рассчитанным теоретическим значением.

Медный и цинковый электроды оставляют для выполнения последующей работы.

Задание 2. Измерение электродвижущей силы хлорсеребряно-цинкового гальванического элемента и вычисление потенциала цинкового электрода.

Схематическая запись элемента:



Для приготовления этого элемента создают цепь из цинкового и хлорсеребряного электродов. Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{насыщ}}$ является электродом сравнения, его потенциал $\varepsilon_{\text{хс}} = 0,203 \text{ В}$. Присоединив зажимы к цинковому электроду и хлорсеребряному электроду, измеряют

ЭДС хлорсеребряно-цинкового гальванического элемента и записывают в таблицу 1 значение $E_{оп}$ в вольтах.

Вычисляют потенциал цинкового электрода, используя уравнение:

$$E_{оп} = \varepsilon_{хс} - \varepsilon_{Zn}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{хс} - E_{оп}$$

Задание 3. Измерение ЭДС медно-хлорсеребряного гальванического элемента и вычисление потенциала медного электрода.

Схематическая запись элемента:



Для составления этого элемента используют медный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Измеряют ЭДС так же, как в задании 2, и записывают результат в таблицу 1.

Затем вычисляют потенциал медного электрода, используя уравнение

$$E_{оп} = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{хс}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{Cu} = E_{оп} + \varepsilon_{хс}.$$

Задание 4. Измерение ЭДС медного концентрационного гальванического элемента

Схематическая запись элемента:

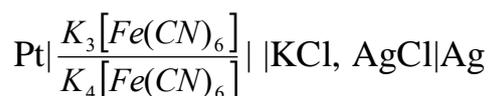


Для составления медного концентрационного гальванического элемента используют уже приготовленный медный электрод и второй электрод с концентрацией $CuSO_4$ 0,01 М, приготовленный так: в проточную электродную ячейку наливают до половины её объема 0,01 М раствор $CuSO_4$, опускают в раствор медную пластинку. Оба электрода опускают в стаканчик с насыщенным раствором KCl . Присоединив зажимы, измеряют $E_{оп}$. Результат записывают его в таблицу 1 и сравнивают с рассчитанным.

Задания 5 и 6. Измерение ЭДС окислительно-восстановительной цепи и вычисление окислительно-восстановительного потенциала.

Задание 5.

Схематическая запись элемента:



Выливают из стаканчика насыщенный раствор KCl и ополаскивают его дистиллированной водой. В стаканчик наливают раствор, полученный у преподавателя, и опускают в него хлорсеребряный и ОВ- электроды. Подключив зажимы, измеряют ЭДС гальванического элемента и

рассчитывают величину окислительно-восстановительного потенциала, используя уравнение:

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{ов}} - \varepsilon_{\text{хс}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{ов}} = E_{\text{оп}} + \varepsilon_{\text{хс}}.$$

Рассчитать активность окисленной формы Fe, если активность восстановленной формы Fe равна 0,1, нормальный окислительно-восстановительный потенциал $\varepsilon_{\text{ов}}^0$ для данных окислителя и восстановителя равен 0,771 В.

Задание 6.

Схематическая запись элемента:



В химический стакан помещают образец почвы, добавляют дистиллированную воду (по заданию преподавателя) до получения однородной пастообразной массы. Опускают в образец хлорсеребряный и ОВ-электроды. Подключив зажимы, измеряют ЭДС гальванического элемента и рассчитывают величину окислительно-восстановительного потенциала почвы, используя уравнение:

$$E_{\text{оп}} = \varepsilon_{\text{ов}} - \varepsilon_{\text{хс}}, \quad \text{откуда} \quad \varepsilon_{\text{ов}} = E_{\text{оп}} + \varepsilon_{\text{хс}}.$$

Проверив правильность выполненной работы и отметив её у преподавателя, приводят в порядок рабочее место.

Таблица 1

Результаты определения ЭДС гальванических элементов и потенциалов отдельных электродов

Гальванические цепи	$E_{оп}, В$	$E_{теор}, В$	$\epsilon_{оп}, В$
$Zn ZnSO_4(1 M) KCl CuSO_4(1 M) Cu$			-
$Zn ZnSO_4(1 M) KCl KCl AgCl, Ag$		-	$\epsilon_{Zn} =$
$Cu CuSO_4 (1 M) KCl KCl AgCl, Ag$		-	$\epsilon_{Cu} =$
$Cu CuSO_4 (0,01 M) KCl CuSO_4 (1M) Cu$			-
$Pt \frac{K_3[Fe(CN)_6]}{K_4[Fe(CN)_6]} KCl AgCl, Ag$		-	$\epsilon_{ов} =$
$Pt почва KCl AgCl, Ag$		-	$\epsilon_{ов} =$

ВЫВОДЫ:**ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:**

1. Как возникает скачок потенциала на границе раздела металл-раствор?
2. Что такое электрод? Примеры.
3. Электроды первого рода. Уравнение Нернста для электродов первого рода.
4. Электроды второго рода. Уравнение Нернста для электродов второго рода.
5. Окислительно-восстановительные электроды и цепи. Уравнение Нернста-Петерса.
6. Значение окислительно-восстановительного потенциала в оценке состояния почв.

7. Гальванические элементы (цепи). Электрохимические и концентрационные цепи (примеры).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНЫХ И НЕБУФЕРНЫХ СИСТЕМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ РАСТВОРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: овладение навыками измерения рН на ионометре “ЭКОТЕСТ – 2000” с использованием стеклянно-хлорсеребряной гальванической цепи различных водных растворов, суспензий и буферных систем. Составление ацетатной и фосфатной буферных систем и измерение их буферной ёмкости. Определение концентрации ионов водорода в природных жидкостях по известным значениям рН.

РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ:

1. Ионометр “ЭКОТЕСТ-2000”.
2. Стеклянный и хлорсеребряный электроды.
3. Подставка для электродов с измерительными стаканчиками.
4. Измерительные пипетки, бюретки и цилиндры.
5. Конические колбы для приготовления буферных растворов и почвенных вытяжек.
6. 0,1 М растворы уксусной кислоты и уксуснокислого натрия.
7. 1/15 М растворы гидрофосфата натрия и дигидрофосфата калия.
8. 0,1 М растворы соляной кислоты и едкого натра.
9. Почвы № 1 и № 2.

Задание 1. Приготовление буферных растворов.

1. АЦЕТАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

Приготовить 50 мл буферного раствора сливанием 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa при соотношении 1 : 1 (25 мл кислоты + 25 мл соли).

рН этого раствора равен 4,65.

2. ФОСФАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

Приготовить 50 мл буферного раствора сливанием 0,1 М Na_2HPO_4 и 0,1 М KH_2PO_4 при соотношении 1 : 1 .

рН этого раствора равен 6,86.

Задание 2. Приготовление водной почвенной вытяжки.

Навеску почвы 10 г переносят в колбу емкостью 100 мл. В эту колбу с помощью цилиндра добавляют 50 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают вручную и оставляют до конца занятия.

Измерение рН почвенной вытяжки проводится в конце работы (таблица 5).

Задание 3. Изучение буферности дистиллированной, водопроводной воды и буферных растворов (таблица 2)

Для измерения рН используется анализатор жидкости многопараметрический типа «ЭКОТЕСТ–2000» или «ЭКСПЕРТ-001» (иономер). Предел допускаемой погрешности ионометра при измерении рН по образцовым буферным растворам составляет $\pm 0,02$ рН.

Для измерения рН погружают электроды в исследуемый раствор. Нажимают кнопку «ИЗМ». На дисплее появляется секундомер и значение рН

исследуемого раствора. Если значение рН сразу не устанавливается, т.е. цифры на дисплее меняются, то значение показателя рН снимают через 15 сек.

После окончания измерения нажимают кнопку «ОТМ», вынимают электроды из раствора, промывают их дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой.

1. В чистый стаканчик налить 20 мл дистиллированной воды и измерить её рН. Все значения рН следует записывать с точностью до двух сотых.

2. Прибавить в стаканчик с водой из бюретки 0,5 мл 0,1 М раствора HCl, содержимое размешать и через 15 сек измерить рН. Полученные значения записать в таблицу 2

3. В чистый стаканчик снова налить 20 мл дистиллированной воды, измерить её рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М NaOH, размешать содержимое и спустя 15 сек измерить рН. Полученные значения записать в таблицу 2.

4. В чистый стаканчик налить 20 мл ацетатного буферного раствора, измерить его рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М раствора HCl. Содержимое стаканчика размешать и через 15 сек измерить рН. Данные записать в таблицу 2.

5. В чистый стаканчик снова налить 20 мл ацетатного буферного раствора, измерить его рН и прибавить из бюретки 0,5 мл 0,1 М NaOH. Размешать содержимое стаканчика и измерить рН. Данные записать в таблицу 2.

6. Аналогичные исследования провести с водопроводной водой. Данные записать в таблицу 2.

Сделать выводы о буферности исследуемых жидкостей.

Таблица 2

Результаты определения буферного действия растворов

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	pH исследуемого раствора	Объем и концентрация прибавленного раствора	pH раствора после прибавления реактива	Δ pH
H ₂ O дистил.	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
H ₂ O дистил.	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		
Ацетатный буферный раствор	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
Ацетатный буферный раствор	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		
H ₂ O водопр.	20		0,5 мл 0,1 М HCl		
H ₂ O водопр.	20		0,5 мл 0,1 М NaOH		

Выводы:

Задание 4. Влияние разбавления на рН буферных растворов (таблица 3)

Налить в чистый стаканчик 20 мл фосфатного буферного раствора, измерить его рН. Разбавить его 10 мл дистиллированной воды, содержимое тщательно перемешать и измерить рН. Прибавить в стаканчик ещё 10 мл дистиллированной воды, размешать и измерить рН. Результаты записать в таблицу 3. Сделать выводы о влиянии разбавления на рН буферного раствора.

Таблица 3

Влияние разбавления на рН буферных растворов

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	рН исследуемого раствора	Объем прибавленного раствора	рН раствора после прибавления реактива	Δ рН
Фосфатный буферный раствор	20		10 мл H ₂ O дист.		
Полученный раствор	30		10 мл H ₂ O дист.		

Выводы:

Задание 5. Определение буферной емкости буферного раствора по кислоте или щелочи. Контрольные растворы для выполнения задания получают у преподавателя, результаты записывают в **таблицу 4**.

Измерить рН буферного раствора (объёмом 20 мл). Прибавить к нему из бюретки 1 мл 0,1М раствора NaOH или 0,1М раствора HCl в зависимости от того, определяется буферная емкость по кислоте или по щелочи (по заданию преподавателя), стаканчик приподнять и осторожно и тщательно размешать содержимое. Измерить рН и записать полученный результат в таблицу.

Таким путём прибавлять к исследуемому раствору по 1 мл кислоты или щелочи до изменения его рН **приблизительно на единицу** по сравнению с

начальным значением рН. Вычислить общий объём прибавленного реактива и соответствующее изменение рН (ΔpH) буферного раствора.

Вычислить буферную емкость по формуле:

$$B = \frac{V_1 C_1}{V \Delta pH},$$

где B – буферная емкость по кислоте или щелочи; C_1 – концентрация кислоты или щёлочи; V_1 – объём прибавленного раствора кислоты или щелочи, мл; V – объём буферного раствора, взятый для исследования, мл; ΔpH – разность значений рН до и после прибавления кислоты или щёлочи (берётся величина ΔpH наиболее близкая к 1).

Таблица 4

Результаты определения буферной емкости номерного раствора

Исследуемый раствор	Объем раствора, мл	рН исследуемого раствора	Объем прибавленного раствора кислоты или щелочи	рН раствора после прибавления реактива	ΔpH
	20		1 2 3 4...		

Б =

Вывод:

Задание 5. Измерение рН и вычисления C_{H^+} растворов

Измерить рН в дистиллированной воде и почвенной вытяжке. Вычислить активность ионов водорода, результаты внести в таблицу 5, сделать выводы.

По окончании работы с прибором электроды ополоснуть дистиллированной водой, на электрод сравнения надеть колпачок, стеклянный электрод – погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

Таблица 5

Результаты измерения рН и вычисления C_{H^+} растворов

№ п/п	Исследуемый раствор	рН	C_{H^+} , М
1	Дистиллированная вода		
2	Почвенная вытяжка (водная)		

ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
2. Потенциометрический метод определения рН.
3. Роль концентрации водородных ионов в биологических процессах. Кислотность и щелочность почв.

4. Буферные растворы, их состав, свойства и механизм действия.
5. рН буферных растворов. Основное уравнение буферных растворов.
6. Буферная емкость, её определение. Буферность почв и почвенного раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: освоение навыков работы на кондуктометре типа «HANNA», измерение удельной электрической проводимости в водных растворах сильных и слабых электролитов. Расчет молярной электрической проводимости, степени и константы электролитической диссоциации слабых электролитов, коэффициента активности для сильных электролитов.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Кондуктометр «Mark-II»; «HANNA».
2. Измерительная ячейка для исследуемых растворов.
3. Измерительные цилиндры на 25 мл, градуированные пипетки на 10 мл, стеклянные стаканчики, емкость 100 мл.
4. 0,1 М раствор KCl , вода дистиллированная, водопроводная, исследуемые растворы слабых электролитов (по заданию преподавателя).

Для измерения удельной электрической проводимости раствора электролита используют кондуктометр типа «МАРК-II», «МАРК-601» или «HANNA HI8733».

Задание 1. Определение электрической проводимости раствора слабого электролита

По заданию преподавателя получают исследуемый раствор кислоты, точно отмеряют 20 мл и приступают к измерениям.

На кондуктометре «HANNA» переключатель питания перевести в положение «ON».

Погрузив щуп в исследуемый раствор, включить необходимый диапазон измерения нажатием соответствующей клавиши (растворы слабых электролитов измеряем в микросименсах μS). Следим за тем, чтобы жидкость достигала уровня маленьких отверстий верхней части щупа. Результат записать в таблицу 6.

Сливают раствор из ячейки в сухой стеклянный стаканчик емкостью 150 мл. Разбавляют раствор в 2 раза, добавляя равное количество дистиллированной воды (20 мл), хорошо перемешивают, отбирают цилиндром аликвотную часть (20 мл) в измерительный стаканчик. Измеряют удельную электрическую проводимость раствора. Фиксируют результат.

Затем снова сливают раствор из ячейки в стеклянный стаканчик, где находится разбавленный исследуемый раствор кислоты и разбавляют его еще в 2 раза, добавляя объем дистиллированной воды, равный сумме объемов исходной кислоты и уже добавленной ранее воды, т.е. 40 мл. Раствор хорошо перемешивают, аликвотную часть (20 мл) помещают в ячейку прибора и

измеряют его удельную электрическую проводимость. Результаты записывают в таблицу 6. По окончании работы с раствором ячейку промывают несколько раз дистиллированной водой.

Таблица 6

Результаты измерения электрической проводимости растворов электролитов

Раствор	C	χ	λ_v	α	K	f_3
Исследуемый раствор кислоты, Моль/л	C 0,1 C/2 C/4					-
Вода водопроводная	-		-	-	-	-
KCl	0,1 М			-	-	

ВЫЧИСЛЕНИЯ:

Для каждого разбавления рассчитать:

1. Эквивалентную электропроводность $\lambda_v = \frac{1000\chi}{C}$
2. Степень электролитической диссоциации $\alpha = \frac{\lambda_v}{l_k + l_a}$
3. Константу электролитической диссоциации $K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$
4. Коэффициент электрической проводимости $f_3 = \frac{\lambda_v}{l_k + l_a}$

Сделать выводы об изменении α , K , κ и λ_v для растворов слабого электролита с изменением концентрации.

Выводы:

Задание 2. Определение солесодержания водопроводной воды по измеренному значению удельной электрической проводимости.

В ячейку поместить 20 мл водопроводной воды. Измерить удельную электрическую проводимость воды. Для приблизительной оценки солесодержания следует воспользоваться таблицей перевода удельной электрической проводимости в величину эквивалентного содержания NaCl (мг/л) (в практикуме).

Содержание солей в воде составляет:

Задание 3. Определение коэффициента электропроводности сильного электролита (0,1М раствора KCl)

Ячейку для определения электрической проводимости промыть несколько раз дистиллированной водой. Поместить 20 мл 0,1М KCl в ячейку и определить удельную электрическую проводимость раствора (растворы

сильных электролитов измеряем клавишей - миллисименс mS). По окончании работы щуп хорошо промыть дистиллированной водой.

ВЫЧИСЛЕНИЯ:

Рассчитайте эквивалентную электропроводность и коэффициент электрической проводимости по формуле

$$f_{\text{э}} = \frac{\lambda_{\text{в}}}{l_{\text{к}} + l_{\text{а}}}$$

Электролитическая подвижность ионов при 25⁰С равна:

$$l_{\text{К}^+} = 73,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{моль}; \quad l_{\text{Cl}^-} = 76,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2/\text{моль};$$

Результаты записывают в таблицу 6.

Вывод:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Понятие электролита. Сильные и слабые электролиты. Понятие степени и константы электролитической диссоциации.
2. Удельная электрическая проводимость растворов и факторы, влияющие на её величину.
3. Основное уравнение электропроводности для сильных и слабых электролитов.
4. Молярная электрическая проводимость. График зависимости молярной электрической проводимости от разбавления для сильных и слабых электролитов.
5. Закон независимого перемещения ионов (закон Кольрауша). Закон разведения Оствальда.
6. Кондуктометрический анализ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: изучение устройства калориметра для измерения тепловых эффектов химических реакций. Измерение постоянной калориметра и теплового эффекта химической реакции



Расчет свободной энергии Гиббса (G) и изменения энтропии (ΔS) процесса.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Калориметр с механической мешалкой;
2. Металлический цинк (3 г);
3. Хлористый калий (7,2 г);
4. 0,05 М раствор сульфата меди;
5. Измерительный стакан объемом 500мл

Задание 1. Определение постоянной калориметра.

Постоянная *калориметра* - это количество теплоты, необходимое для изменения температуры всех частей калориметра на 1°. Следовательно, до проведения эксперимента по определению теплового эффекта химической реакции Q_p следует прокалибровать калориметр, т.е. определить постоянную калориметра Z . Этого можно достичь, вводя или отнимая известное количество теплоты (Q_p) в данном калориметре с одновременным точным измерением изменения температуры. Тогда постоянную калориметра можно определить по формуле

$$Z = \frac{Q_p}{\Delta t}$$

В работе постоянная Z устанавливается по теплоте растворения KCl, для этого производят измерения изменения температуры при растворении KCl, данные заносят в таблицу 7.

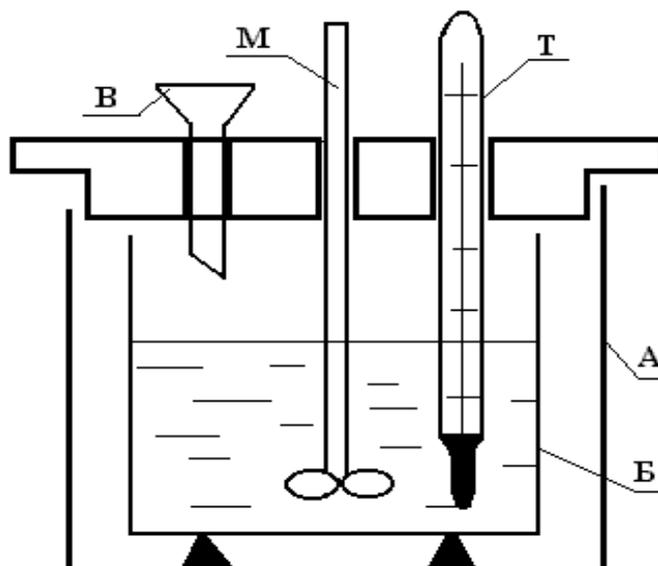


Рис.1. Калориметр.

А – внешний сосуд, Б – внутренний сосуд, в который заливается реагент,
Т – термометр, М – мешалка, В – воронка, через которую всыпается
второй реагент.

В стакан калориметра наливают 400 мл дистиллированной воды. Опускают крышку калориметра так, чтобы она плотно соприкасалась с верхней частью сосуда. Нижняя часть термометра и мешалки при этом должны находиться на расстоянии 1–2 см от дна стакана. Включают мотор для вращения мешалки и снимают температуру с точностью до $0,01^\circ$, пользуясь при этом лупой. Начинается предварительный период эксперимента, в течение которого записывают показания термометра через каждую минуту. Предварительный период длится 10 минут, время фиксируется по секундомеру.

На 11-ой минуте в отверстие крышки калориметра вставляется воронка, через которую в воду высыпается 7,2 г KCl. В процессе растворения KCl температура начинает резко изменяться. Начинается главный период эксперимента, в течение которого температура фиксируется через каждые полминуты.

После того как температура, достигнув минимума, начнет равномерно повышаться, начинается заключительный период эксперимента, который продолжается 10 минут. В заключительном периоде температура фиксируется через каждую минуту. Данные заносят в таблицу 7.

Таблица 7

Определение постоянной калориметра

Масса KCl – 7,2 г.

Периоды, мин.					
Предварительный		Главный		Заключительный	
Время, мин.	Температура, град.	Время, мин.	Температура, град.	Время, мин.	Температура, град.
0		10,5		16	
1		11,0		17	
2		11,5		18	
3		12,0		19	
4		12,5		20	
5		13,0		21	
6		13,5		22	
7		14,0		23	
8		14,5		24	
9		15,0		25	
10		15,5		26	

На основании полученных данных строят график, откладывая по оси абсцисс время в минутах, а по оси ординат – температуру. Через точки предварительного и заключительного периодов проводят прямые линии. Из середины главного периода (точка С, рис.2) проводят перпендикуляр до пересечения с продолжением прямых предварительного и заключительного

периодов (точки М и N рис. 2). Из точек пересечения опускают перпендикуляры на ось ординат. Отсекаемый отрезок на оси ординат ($t_1 - t_2$) равен Δt .

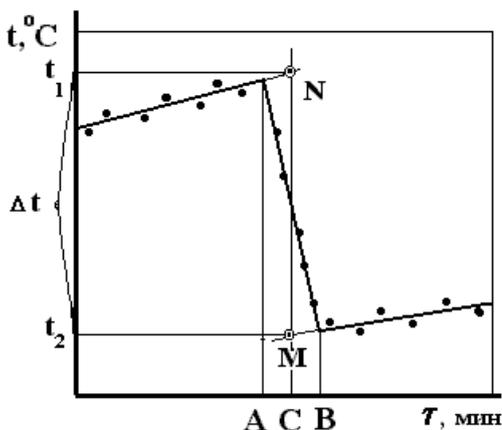


Рис.2. Графическое определение Δt для вычисления постоянной калориметра

Тепловой эффект Q_p , вычисляется на 1 моль прореагировавшего вещества, но в данном случае в калориметре находилось g г вещества, а потому

$$Z = \frac{Q_p g_{KCl}}{\Delta t M_{KCl}},$$

где g - навеска KCl, M – молекулярная масса для KCl, Q_p в случае растворения KCl в воде равно 4440 кал/моль.

Задание 2. Определение теплового эффекта реакции окисления металлического цинка и восстановления ионов меди в водном растворе

Исследуемая реакция является окислительно-восстановительной, и механизм её заключается в переносе электронов от металлического цинка к ионам меди согласно уравнению



Измеряемый тепловой эффект будет равен $Q_p = \Delta H$. Данный процесс необратим, т.к. цинк, переходя в раствор, не восстанавливается, и реакция идет до полного исчезновения ионов меди в растворе с эквивалентной заменой их на ионы цинка.

В стакан калориметра наливают 400 мл 0,05 М раствора медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Закрывают сосуд так, чтобы нижние концы термометра и мешалки не доставали дна стакана на 1 – 2 см. Включают мотор мешалки и измеряют температуру, аналогично определениям, которые проводились при измерении водяного числа (постоянной калориметра). На 11-й минуте через воронку в стакан высыпают 3 г цинковой пыли.

Данные заносят в таблицу 8.

Определение теплового эффекта реакции

Периоды, мин.					
Предварительный		Главный		Заключительный	
Время, мин.	Температура, град.	Время, мин.	Температура, град.	Время, мин.	Температура, град.
0		10,5		16	
1		11,0		17	
2		11,5		18	
3		12,0		19	
4		12,5		20	
5		13,0		21	
6		13,5		22	
7		14,0		23	
8		14,5		24	
9		15,0		25	
10		15,5		26	

По полученным данным строят график изменения температуры и находят Δt (рис.3).

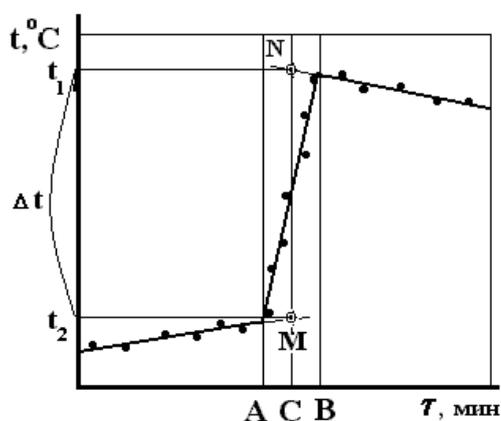


Рис.3. Графическое определение Δt для вычисления теплового эффекта реакции

Тепловой эффект реакции рассчитывают по уравнению

$$Q_p = \frac{Z M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \Delta t}{g_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}},$$

где $g_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ — количество кристаллогидрата, содержащегося в 400 мл 0,05 М раствора.

ВЫЧИСЛЕНИЯ:

Максимальная работа по перенесению заряда равна (Дж·моль⁻¹)

$$W = n \cdot F \cdot E,$$

где n – число переносимых электронов, F - число Фарадея (96500 Кл), E - электродвижущая сила (1,10 В). Максимальная работа равна, но противоположна по знаку изменению свободной энергии ΔG . Следовательно, ΔG процесса можно рассчитать по уравнению:

$$W = - \Delta G$$

“ – “ означает, что работа совершается против сил внешней среды. При расчете ΔS “ минус “ не учитывается.

Свободная энергия является частью энтальпии и связана с ней соотношением $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, где $T \cdot \Delta S$ – связанная энергия. Зная ΔH и ΔG , можно рассчитать энтропию реакции окисления цинка и восстановления ионов меди по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T},$$

где T – температура, при которой проводился эксперимент (температура окончания реакции окисления Zn с точностью до 1^0). При расчете ΔS следует свободную энергию (ΔG) и тепловой эффект реакции (ΔH) привести в единую систему измерения величин, т.е. тепловой эффект, рассчитанный в калориях перевести в джоули (1 калория = 4,18 Дж).

После проведения вычислений их результаты заносят в таблицу 9.

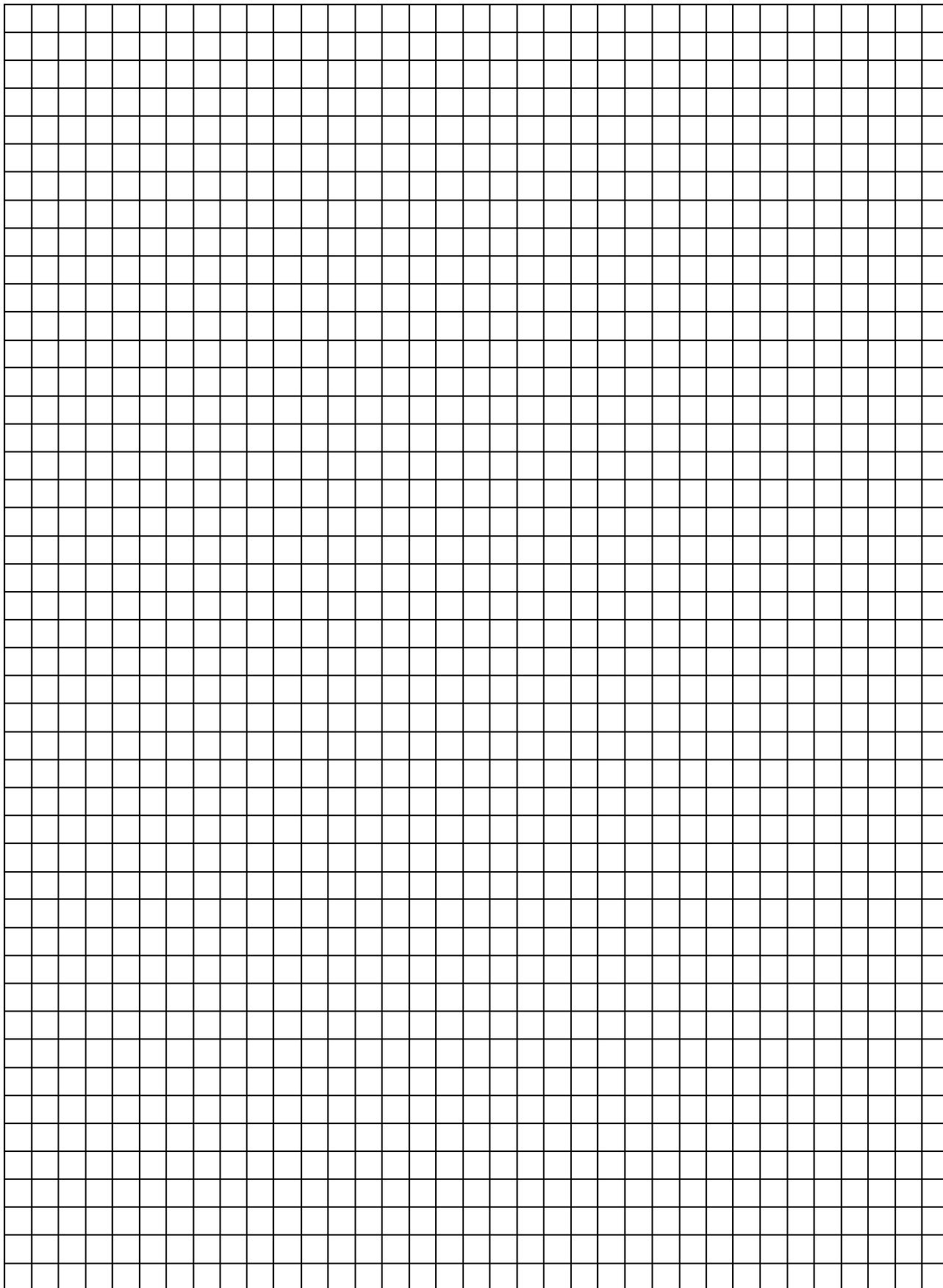
Таблица 9

Результаты вычислений

Опыт	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	Z	$Q_p,$ ккал/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль К
Определение Z				-	-
Определение Q_p		-			

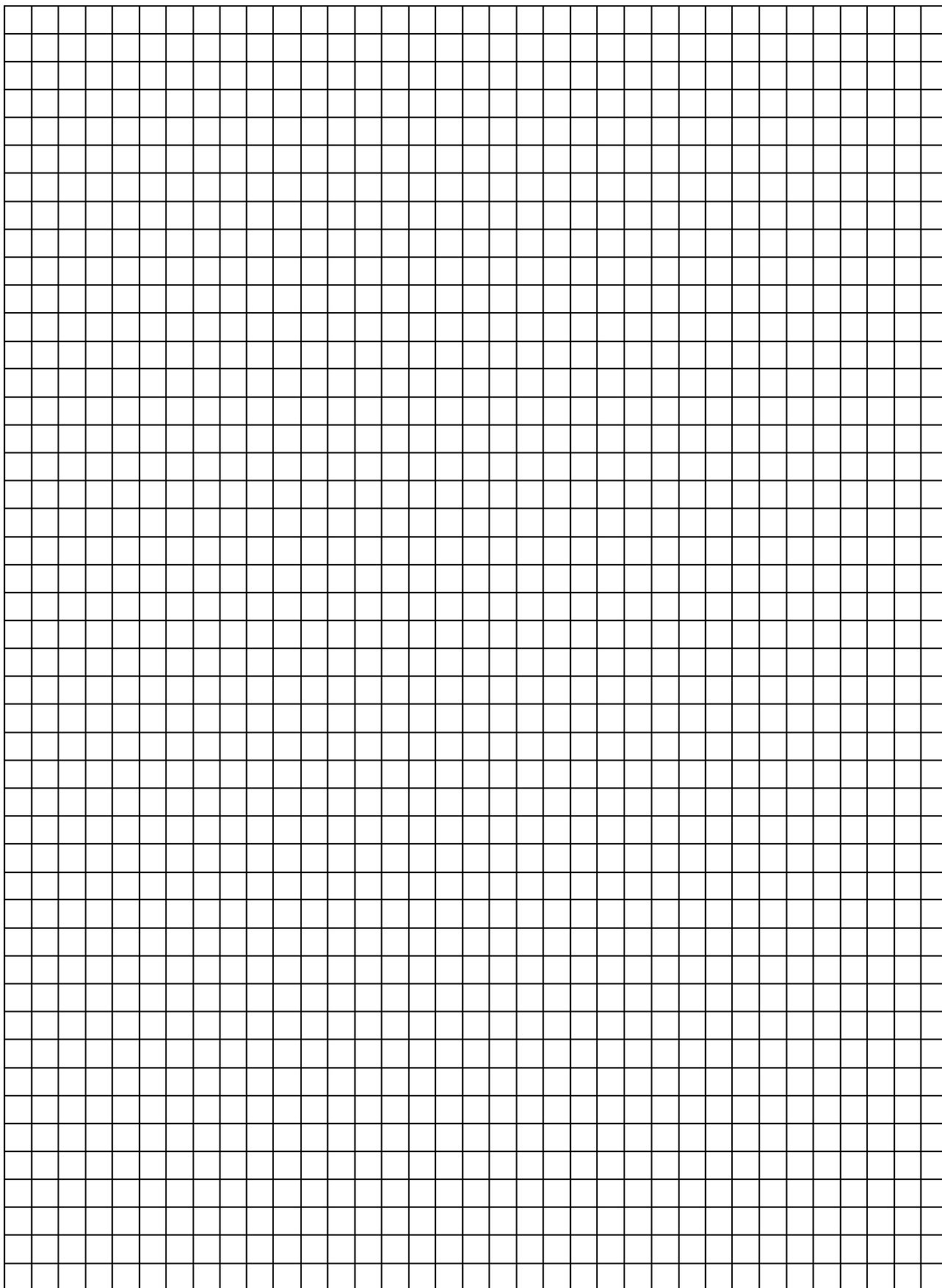
ВЫЧИСЛЕНИЯ:

Графическое определение Δt для вычисления постоянной калориметра (Z).



$\Delta t =$

Графическое определение Δt для вычисления теплового эффекта реакции.



$\Delta t =$

ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Первое начало термодинамики. Его математическая запись.
2. Что представляет собой энтальпия, каков её физический смысл. Что такое тепловой эффект химической реакции?
3. Тепловые эффекты при постоянном объеме и постоянном давлении.
4. Второе начало термодинамики. Его математическая запись.
5. Охарактеризуйте энергию Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процессов.
6. Что характеризует энтропия?
7. Закон Гесса, его математическая запись и следствия из закона.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

АДСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: измерение поверхностного натяжения ПАВ и ПИАВ методом наибольшего давления пузырька воздуха (метод Ребиндера в модификации С.Н. Алешина). Расчет теоретических величин: поверхностный избыток - Γ (моль/ m^2), площадь одной молекулы в насыщенном адсорбционном слое (m^2), длина молекулы ПАВ - в метрах.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Манометрическая трубка для измерения поверхностного натяжения с измерительной пробиркой и капилляром.
2. Два стеклянных стакана ёмкостью 500мл.
3. 0,8 М растворы этилового, изобутилового спирта.
4. Растворы изобутилового спирта с различными концентрациями (6 концентраций).
5. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

В данной работе используется метод максимального давления пузырьков воздуха. Определение проводится на приборе Ребиндера (рис.4).

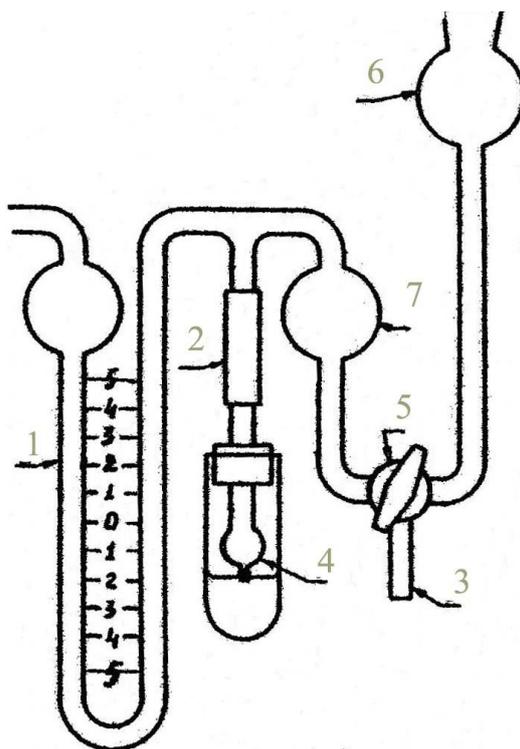


Рис. 4. Прибор для определения поверхностного натяжения жидкостей методом наибольшего давления пузырьков воздуха: 1 - манометр; 2 - соединительная резиновая трубка; 3 - трубка для слива воды; 4 - капилляр; 5 - трехходовой кран; 6 - воронка для водопроводной воды; 7 - буферный шарик

Метод основан на измерении давления, необходимого для образования

и проскока пузырька воздуха и пропорциональности этого давления P поверхностному натяжению – σ : $\sigma = Z \cdot P$

Для измерения поверхностного натяжения на приборе Ребиндера необходимо определить постоянную капилляра (Z) используя жидкость, с известным поверхностным натяжением – σ . Обычно с этой целью применяют дистиллированную воду, для которой $\sigma_0 = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 20⁰С. Измеряют максимальное давление h_0 в пузырьке газа, выдавливаемого в воду. Далее рассчитывают константу ячейки Z :
$$Z = \frac{\sigma_0}{h_0}$$

Измерив, максимальное давление h в пузырьке газа, выдавливаемого в исследуемую жидкость, по известной величине Z вычисляют поверхностное натяжение: $\sigma = Z \cdot h_{cp}$.

Задание 1. Определение постоянной капилляра.

Трехходовой кран - 5 ставят меткой вверх (рис.4). В воронку 6 заливают водопроводную воду до сужающейся части. В измерительную ячейку наливают дистиллированную воду и промывают капилляр. **Капилляр нельзя трогать руками!** Наливают новую порцию дистиллированной воды и устанавливают капилляр так, чтобы он едва касался поверхности. После этого осторожно поворачивают трехходовой кран по часовой стрелке, создавая давление в манометре. **Не допускать наполнения буферного шарика более, чем на половину!** В момент проскока пузырька в манометре достигается максимальная разность уровней, которую необходимо измерить. Отсчет производят сначала в одном колене, а затем в другом. Например, в одном колене уровень жидкости поднялся до 35 мм, а в другом – опустился до 36 мм. Тогда разность уровней $H = 35 + 36 = 71$ мм. Проводят не менее трех измерений, отличающихся друг от друга не более чем на 1 мм, и записывают их в табл.13.

Отсоединяют измерительную пробирку от прибора **и только после этого выливают воду из шарика 7**, повернув трехходовой кран против часовой стрелки. Вычисляют постоянную капилляра Z по приведенному выше уравнению.

Задание 2. Определение поверхностного натяжения поверхностно-активных веществ – органических соединений одного гомологического ряда (предельных спиртов).

При определении поверхностного натяжения нескольких органических веществ одного гомологического ряда их исследование начинают с вещества, имеющего наименьшую длину углеводородного радикала.

Измерения проводят аналогично тому, как описано в задании 1.

Результаты измерений записывают в таблицу 10.

Поверхностное натяжение спиртов

Исследуемая жидкость	H, мм				Z ячейки	σ
	1 изм.	2 изм.	3 изм.	h ср		
Вода CH ₃ OH 0,8 М C ₂ H ₅ OH 0,8 М C ₄ H ₉ OH 0,8 М						

ВЫЧИСЛЕНИЯ:**ВЫВОДЫ:**

! ЕСЛИ ЕСТЬ УКАЗАНИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ – ВЫПОЛНИТЬ ЗАДАНИЕ 3.

Задание 3. Определение поверхностного натяжения водных растворов изобутилового спирта различной концентрации. Построение графика зависимости поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации.

$$K = \left(\frac{\sigma_{H_2O} - \sigma_{сп}}{\sigma_{H_2O} - \sigma} - 1 \right) C$$

где σ_{H_2O} - поверхностное натяжение воды, равное $72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{сп}$ - поверхностное натяжение чистого изобутилового спирта, равное $22,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, σ - опытное значение поверхностное натяжение раствора изобутилового спирта (данные табл.11), C - концентрация раствора спирта. **Вычисляют среднее значение величины K (K_{cp}).**

По уравнению:

$$\sigma_{выч} = \sigma_{H_2O} - \frac{(\sigma_{H_2O} - \sigma)C}{K_{cp} + C}$$

рассчитывают вычисленные значения $\sigma_{выч}$, их заносят в таблицу 12.

Таблица 12

Результаты вычислений K и адсорбционных характеристик ПАВ

Концентрация	σ ,	$\sigma_{H_2O} - \sigma$	K	$\sigma_{выч}$	Γ , МОЛЬ/М ²	Γ_{max}	S	L
С ₄ Н ₉ ОН 0,025 М								
С ₄ Н ₉ ОН 0,05 М								
С ₄ Н ₉ ОН 0,1 М								
С ₄ Н ₉ ОН 0,2 М								
С ₄ Н ₉ ОН 0,3 М								
С ₄ Н ₉ ОН 0,8 М								

$$K_{cp} = \dots\dots, \Gamma_{\infty} = \dots\dots \text{моль/м}^2, S = \dots\dots \text{м}^2, l = \dots\dots \text{м}$$

Далее по уравнению

$$\Gamma = \frac{\sigma_{H_2O} - \sigma}{RT} \frac{K_{cp} C}{(K_{cp} + C)^2}$$

где Γ – адсорбция ПАВ на поверхности раствора (моль/см²), R – универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура в К, вычисляют Γ для каждой концентрации C . Результаты вычислений заносят в табл. 15. Строят график в координатах Γ от C .

Вычисляют ёмкость монослойного покрытия поверхности молекулами изобутилового спирта Γ_{\max} (сколько моль спирта – ПАВ может поместиться на 1 м² поверхности) по уравнению: $\Gamma_{\infty} = \frac{\sigma_{H_2O} - \sigma}{4 RT}$,

где σ – величина поверхностного натяжения чистого изобутилового спирта, равная $22,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Вычисляют площадь S , занимаемую одной молекулой изобутилового спирта в насыщенном адсорбционном слое: $S = \frac{1}{N \Gamma_{\infty}}$;

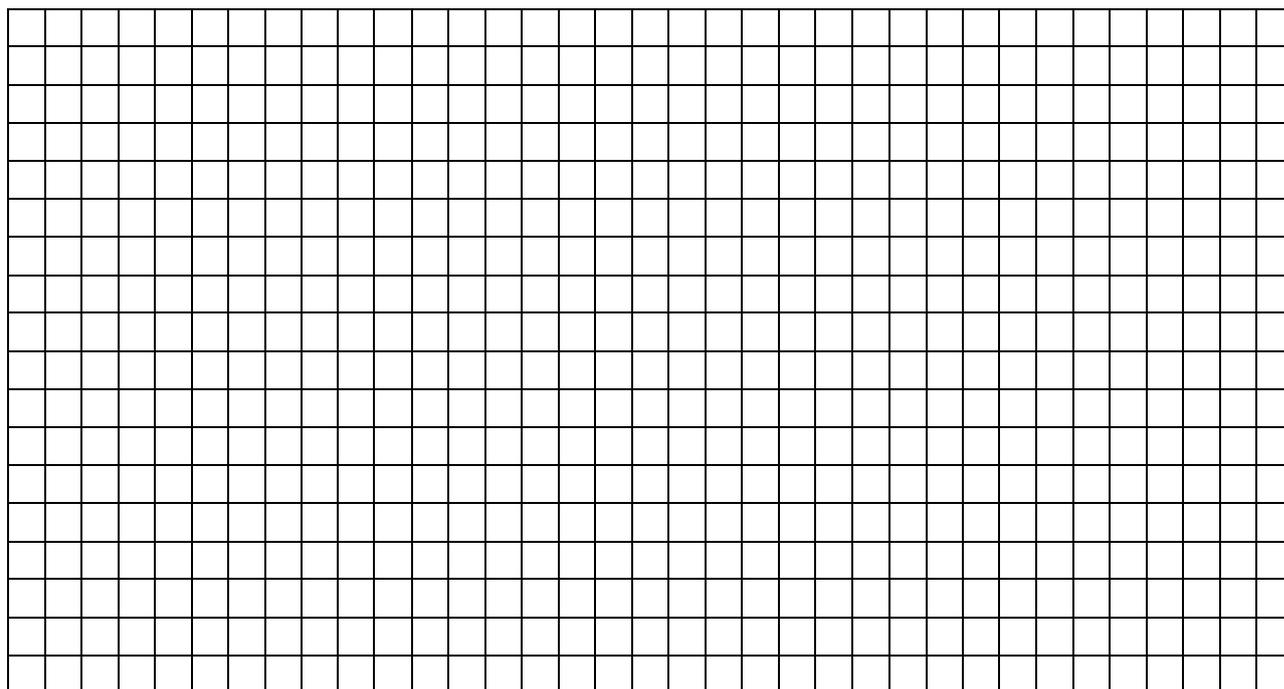
где N – число Авогадро, равное $6,023 \cdot 10^{23}$.

Вычисляют длину молекулы (l) изобутилового спирта: $l = M \cdot \Gamma_{\max} / d$,

где M – молекулярная масса изобутилового спирта,

d – удельная плотность спирта – $d = 0,808$

График изменения количества адсорбированного вещества (Γ) от концентрации раствора изобутилового спирта



ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что такое поверхностное натяжение? Каковы методы его измерения?
2. Что такое поверхностная активность? Поверхностно-активные вещества. Примеры.
3. Практическое применение ПАВ в сельском хозяйстве.
4. Правило Дюкло-Траубе.
5. Охарактеризовать адсорбцию ПАВ на разделе жидкость/газ. Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое раствора. Правило Ребиндера.
6. Смачивание, виды смачивания и его мера.
7. В чем сущность хроматографического анализа по Цвету?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

КОЛЛОИДЫ, ИХ ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: Получение коллоидных систем конденсационным методом. Использование электрофоретического метода для измерения величины и знака электрокинетического потенциала. Устойчивость коллоидных систем, величина электрокинетического потенциала как мера устойчивости системы. Расчет дзета-потенциала по формуле Смолуховского. Кинетические явления в коллоидных системах, наблюдение броуновского движения с помощью ультрамикроскопа. Наблюдение эффекта Тиндаля.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Электрокинетическая трубка, электроды, источник постоянного тока.
2. Две конические колбы по 250 мл и коническая колба на 100 мл.
3. Покровное стекло, фильтровальная бумага для определения знака электрода.
4. Газовая горелка.
5. Ультрамикроскоп.
6. Набор коллоидных и истинных растворов, источник света с собирающими линзами.
7. 0,02 М растворы хлорида калия (KCl) и азотнокислого серебра (AgNO_3), надстиляющая жидкость.
8. 2% раствор хлорного железа (FeCl_3), насыщенный раствор хлорида калия, фенолфталеин.
9. Дистиллированная вода.

Задание 1. Получение гидрозоля гидрата окиси железа конденсационным методом.

В тщательно вымытой конической колбе емкостью 250 мл нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 10 мл 2% раствора хлорида железа (III) и кипятят раствор еще несколько минут.

После прибавления к кипящей воде раствора хлорида железа (III) образуется коллоидный раствор гидроокиси железа, окрашенный в интенсивно красно-коричневый цвет.

Запишите происходящую реакцию образования коллоидной частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (при нагревании).

Напишите формулу образовавшейся мицеллы.

Аналогичный опыт проводят с холодной водой.

Задание 2. Испытание на коллоидность полученных растворов – эффект Тиндаля.

Полученные в 1 задании растворы, помещенные в сосуд с плоскопараллельными стенками, ставят на пути прохождения луча от источника света. В случае прохождения света через коллоидный раствор наблюдается яркая полоса, образованная совокупностью частиц дисперсной фазы, рассеивающих падающий на них свет. При прохождении того же пучка света через истинный раствор эффекта Тиндаля не наблюдается.

Запишите наблюдения:

Сделайте вывод:

Задание 3. Наблюдение броуновского движения частиц гидрозоля при помощи ультрамикроскопа. (Выполняется при дополнительном указании преподавателя!)

Задание 4. Определение знака заряда и величины дзета-потенциала гидрозоля хлорида серебра электрофоретическим методом.

1. Приготовление золя хлорида серебра (метод реакции двойного обмена).

В колбу емкостью 100 мл наливают определенный объем (полученный по заданию преподавателя) 0,02 н раствора азотнокислого серебра. К этому раствору небольшими порциями и при непрерывном и энергичном встряхивании приливают определенное преподавателем количество 0,02н хлорида калия. В приготовленном золе хлорида серебра методом электрофореза определяют величину и знак электрокинетического потенциала.

2. Определение катода и анода источника тока.

Определяют катод и анод источника тока. Для этого на стеклянную пластинку помещают фильтровальную бумажку и смачивают её небольшим количеством насыщенного раствора KCl и каплей фенолфталеина. Вилку шнура включают в сеть. Прикасаются двумя электродами к смоченной

фильтровальной бумаге, обнаруживают и помечают **катод** по розовой окраске фенолфталеина вокруг него (не допускать соприкосновения электродов, так как это вызовет короткое замыкание).

3. Определение ζ -потенциала методом электрофореза.

Приготовленным гидрозолем хлорида серебра заполняют электрофоретическую трубку (рис. 5): через воронку (В) наливают небольшую порцию гидрозоля. Осторожно открывают кран (К) так, чтобы гидрозоль заполнил отверстия крана, не выступая из него, следя за тем, чтобы в трубке не образовались пузырьки воздуха, после чего кран закрывают. Через одно из колен U-образной трубки наполняют её надстиляющей жидкостью до половины. Затем заполняют воронку оставшимся гидрозолем, следя за тем, чтобы в трубке не образовались пузырьки воздуха. Вставляют электроды в отверстия колен U - образной трубки.

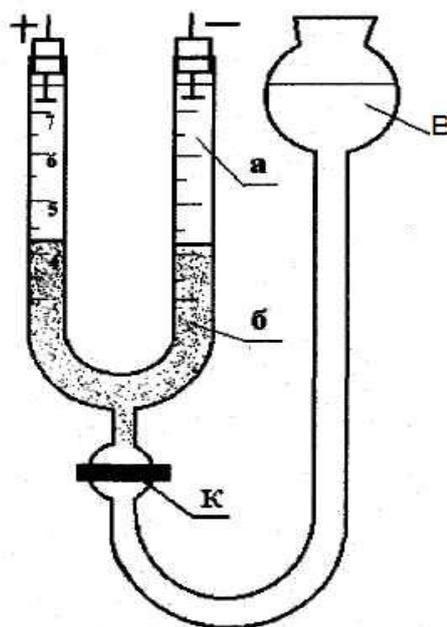


Рис.5 Электрофоретическая трубка:

В - воронка; К - кран; а - надстиляющая жидкость; б — гидрозоль.

Постепенно открывают кран. Вследствие разности уровней в трубке и воронке гидрозоль начнет медленно поступать в трубку. Чем медленнее поднимается гидрозоль, тем резче будет граница между ним и надстиляющей жидкостью. При правильном заполнении электрофоретической трубки электроды должны быть погружены в надстиляющую жидкость приблизительно на 0,5 см, а граница раздела - находиться в пределах градуированной части трубки.

После заполнения трубки кран закрывают и записывают положение границы золя и надстиляющей жидкости в катодном и анодном коленах в таблицу. Включают электроды в розетку и пропускают через трубку постоянный ток в течение 5 мин. В процессе прохождения тока по вольтметру фиксируют электродвижущую силу.

Через 300 секунд выключают ток и вновь записывают положение границ раздела в таблицу 13.

Смещение золь S равно полусумме расстояний, пройденных дисперсной фазой в катодном и анодном коленах U - образной трубки.

Знак заряда коллоидных частиц противоположен знаку заряда того электрода, по направлению к которому смещался золь.

Таблица 13

Результаты определения ζ - потенциала

Положение границ раздела, см				Смещение S , см	Время t , с	E , В	l , см	ζ - потенциал, В	Знак заряда
До прохождения тока		После прохождения тока							
Катод	анод	катод	анод						
							28,4		

Вычисляют величину ζ - потенциала по уравнению

$$\zeta = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot S \cdot l}{\varepsilon \cdot \tau \cdot E},$$

где η - вязкость дисперсионной среды, ε - диэлектрическая проницаемость, l - расстояние между электродами (см), E - электродвижущая сила (В), S - расстояние (см), пройденное дисперсной фазой за время τ (с).

После подстановки постоянных величин уравнение принимает вид

$$\zeta = 209 \frac{S \cdot l}{\tau \cdot E}$$

ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Классификация дисперсных систем. Аэрозоли, пены, эмульсии, суспензии, золи, пасты, порошки, твердые пены, твердые золи.
2. Методы получения и очистки коллоидных систем.
3. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Факторы, которые обуславливают эти виды устойчивости.
4. Теория ДЭС по Штерну.

5. Строение коллоидной мицеллы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7
КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДОВ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ:

Изучение правила Шульце – Гарди на примере коагуляции гидрофобных коллоидов. Определение иона – коагулятора, порога коагуляции и коагулирующей силы электролита. Расчет коагулирующей силы ионов – коагуляторов для различных электролитов. Изучение коагуляции и высаливания для гидрофобных и гидрофильных коллоидных систем. Обратимая и необратимая коагуляция.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Штатив с пробирками.
2. Автоматические пипетки на 1 мл.
3. Измерительные бюретки.
4. Растворы гидрозолей по заданию преподавателей.
5. 1 М растворы электролитов (хлорид калия, хлорид кальция, сульфата калия).
6. Дистиллированная вода.
7. Спирт этиловый 96%.
8. Концентрированный раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
9. 0,5% раствор желатины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задание 1. Коагуляция гидрофобных коллоидов. Определение порога коагуляции, иона-коагулятора и вычисление коагулирующей силы иона-коагулятора.

Коагуляцию гидрофобных коллоидов вызывают электролиты, взятые в определенной концентрации. Минимальная концентрация электролита, вызвавшая коагуляцию, называется **порогом коагуляции и обозначается S_k** . Величина обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей силой иона и обозначается S_n** . Ион электролита, вызвавший коагуляцию, называется **ионом коагулятором**.

Сопоставление порогов коагуляции одного и того же золя различными электролитами позволяет определить ион-коагулятор и, соответственно, знак заряда данного золя.

Методика проведения опыта. В три пробирки с помощью цилиндра наливают по 5 мл золя, полученного у преподавателя. В четвертой пробирке приготовьте раствор-свидетель: 5 мл золя и 1-2 мл дистиллированной воды. В каждую из пробирок начинают добавлять по каплям из бюреток растворы электролитов, энергично взбалтывая полученную смесь. Признаком начала коагуляции является **слабое помутнение** раствора по всему объему.

Отмечают количество электролита в мл, пошедшего на коагуляцию, результаты записывают в табл.14 и производят необходимые расчеты.

Порог коагуляции C_k обычно выражается в ммоль/л и рассчитывается по формуле: $C_k = C_3 V_3 / (V_3 + V_3)$,

где C_3 и V_3 – начальная концентрация электролита в моль на литр и объем прибавленного электролита, вызвавшего коагуляцию.

V_3 – объем, взятого для опыта золь, мл.

Таблица 17

Результаты исследований

Электролит	С электролита, моль/л	Ион-коагулятор	Объем э-та, пошедшего на коагуляцию, мл	Порог коагуляции, моль/л	Коагулирующая сила иона
KCl	1				
K ₂ SO ₄	0.1				
CaCl ₂ .	1				

По величине порогов коагуляции можно определить ион, который вызвал коагуляцию. Так, если пороги коагуляции для двух электролитов приблизительно равны, то и ионы, вызвавшие коагуляцию, по валентности будут одинаковыми.

Затем вычисляют коагулирующую силу иона-коагулятора, условно принимая коагулирующую силу одновалентного иона равной единице. Коагулирующую силу рассчитывают как величину, обратную порогу коагуляции: $S = \frac{1}{C_k}$

Коагулирующая сила двухвалентного иона будет выше силы одновалентного иона, что соответствует правилу Шульце – Гарди. По правилу **значности** можно определить заряд мицеллы. Так, например, если ионами-коагуляторами являются анионы, имеющие отрицательный заряд, мицелла заряжена положительно и наоборот.

На основании полученных данных определите знак заряда коллоидных частиц исследуемого золь и сделайте письменный вывод.

ВЫВОД:

! ВЫПОЛНЯЕТСЯ В СЛУЧАЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО УКАЗАНИЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ

Задание 2. Коагуляция гидрофильных и гидрофобных коллоидов и установление их обратимости. Влияние дегидратирующих веществ на устойчивость гидрофильных коллоидов.

Методика проведения опыта.

1. Налить в 2 пробирки по 2 мл раствора сернистой сурьмы. В первую пробирку добавить 2 мл дистиллированной воды - этот раствор будет использоваться как контрольный. Во вторую пробирку из бюретки по каплям добавить насыщенный раствор сульфата аммония ДО ПОЯВЛЕНИЯ ХЛОПЬЕВ (сравнить с контрольным раствором). Отметить количество мл раствора сульфата аммония, вызвавшего коагуляцию и записать в таблицу 15. В эту же пробирку добавить 5 мл дистиллированной воды и убедиться в необратимости коагуляции гидрофобного золя.

Таблица 15

Результаты коагуляции гидрофильных и гидрофобных коллоидов и определение их обратимости

название золя	реактив	количество реактива (мл), пошедшее на коагуляцию	количество воды (мл), пошедшее на пептизацию	вывод об обратимости коллоидов
Гидрофильный 0,5% раствора желатина	C_2H_5OH			
Гидрофильный 0,5% раствора желатина	$(NH_4)_2SO_4$			
гидрофобный коллоид - золь сернистой сурьмы	$(NH_4)_2SO_4$			

2. Налить в 3 пробирки по 2 мл 0,5% раствора желатина. В первую пробирку добавить 5 мл дистиллированной воды - контрольный раствор.

Во вторую пробирку из бюретки приливать по 0,5 мл этилового спирта ДО ПОЯВЛЕНИЯ НЕБОЛЬШИХ ХЛОПЬЕВ ИЛИ ПОЯВЛЕНИЯ ПОМУТНЕНИЯ (сравнить с контрольной пробиркой). Отметить количество прибавленного реактива, записав результат в таблицу 18. Затем, в эту же пробирку прибавлять из бюретки дистиллированную воду по 0,5 мл ДО

ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ХЛОПЬЕВ (сравнить с контрольной пробиркой).
Отметить количество прибавленной воды, записав результат в таблицу.

В третью пробирку с гидрозолем желатина из бюретки прибавлять по 0,5мл насыщенного раствора сульфата аммония **ДО ПОЯВЛЕНИЯ ХЛОПЬЕВ**. Отметить количество прибавленного реактива, записав результат в таблицу 18. Затем к содержимому пробирки прибавлять по 0,5 мл дистиллированной воды **ДО ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ХЛОПЬЕВ**. Отметить количество прибавленной воды.

На основании опытов сделать вывод о коагуляции гидрофобных и гидрофильных зелей и их обратимости.

ВЫВОД:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что такое коагуляция коллоидных систем?
2. Как по коагуляции можно отличить гидрофобный коллоид от растворов ВМС?
3. Правило Шульце-Гарди.
4. Чем можно вызвать коагуляцию гидрофобных коллоидов.
5. Механизм коагуляции гидрофобных коллоидов.
6. Явления электроосмоса и электрофореза.
7. Механизм высаливания растворов ВМС.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЭТ ГИДРОФИЛЬНОГО ЗОЛЯ
ЖЕЛАТИНЫ ВИЗКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: Измерение относительной вязкости на вискозиметре Оствальда в модификации С.Н.Булычёва. Измерение вязкости гидрофильного золя в зависимости от величины рН среды. Нахождение изоэлектрической точки (ИЭТ).

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Вискозиметр Оствальда в модификации С.Н. Булычёва с термостатом.
2. Измерительный стаканчик.
3. 1 % раствор желатины с различными значениями рН.
4. Дистиллированная вода.

Задание 1. Определение постоянной вискозиметра

Поскольку вязкость, плотность, а следовательно, и время истечения являются величинами постоянными при данных условиях, то

$$\frac{\eta_0}{\tau_0} = Z = const$$

Величина Z называется *постоянной вискозиметра*. Тогда вязкость исследуемого золя можно рассчитать по формуле

$$\eta = Z\tau$$

Постоянную вискозиметра Z определяют по времени истечения дистиллированной воды. Для этого в небольшой стаканчик наливают 10-15 мл дистиллированной воды. Засасывают воду в вискозиметр так, чтобы уровень воды в нем был на 2 - 3 см выше верхней метки измерительного шарика вискозиметра. Дают воде свободно вытекать, и в момент прохождения мениска через верхнюю метку измерительного шарика включают секундомер. После прохождения мениска воды через нижнюю метку измерительного шарика секундомер выключают и отсчитывают время истечения воды с точностью до 0,2 с. Повторяют определение времени истечения воды до тех пор, пока не получают трех значений, различающихся между собой не более, чем на 3 с. Результаты измерений записывают в таблицу 16 и рассчитывают постоянную вискозиметра с точностью до трех значащих цифр, используя среднее значение времени истечения. Вязкость воды при 25⁰С – 0,8939 сП, плотность – 0,99707 г/см³.

Задание 2. Измерение вязкости лиофильного золя при различных значениях рН среды. Нахождение изоэлектрической точки

Приступают к измерению времени истечения растворов гидрофильного золя одинаковой концентрации, но с различными значениями рН. Измерения начинают с раствора имеющего минимальное значение рН. Перед работой с каждым последующим раствором вискозиметр ополаскивают дистиллированной водой.

Для каждого раствора измерения проводят в трехкратной повторности. Точность измерения времени истечения при этом должна быть ± 5 с.

Рассчитывают вязкость зелей. Данные записывают в таблицу 16. По полученным данным строят график зависимости вязкости $\eta_{\text{отн}}$ лиофильного золя от рН. Допускаются и графики в координатах:

время истечения τ (в секундах) от рН;

или $\frac{\eta}{\eta_0}$ от рН.

На графике находят ИЭТ исследуемого лиофильного золя.

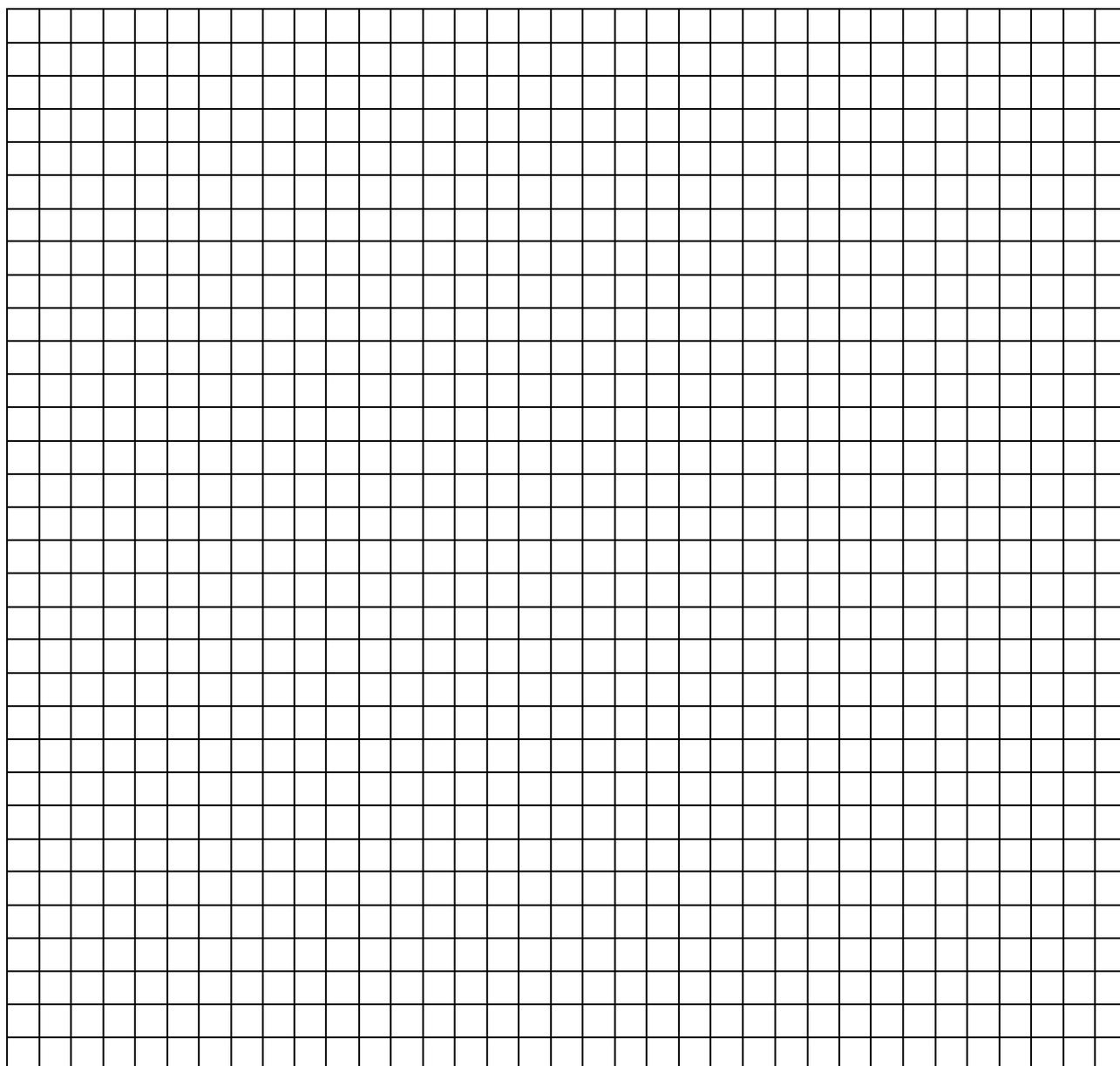
Таблица 16

Результаты измерений

Исследуемый раствор	рН Раствора	Время истечения определённого объёма раствора, τ , с				η раствора
		Измерения				
		1	2	3	Среднее	
Вода	5,70					
1 % желатины	1,54					
	2,80					
	3,46					
	4,70					
	6,70					
	9,00					
	12,0					

Z =

График зависимости относительной вязкости от рН и нахождения ИЭТ.



ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Что такое вязкость. От каких факторов зависит вязкость растворов?
2. Напишите формулу Эйнштейна. Зависимость вязкости от концентрации.
3. В каких системах образуются студни? Чем отличается студень от геля? Обратим ли эластичный студень.
4. Что такое набухание и чем обусловлено это явление? Какие факторы влияют на набухание?
5. Биологическое значение вязкости и набухания.
6. Что такое изоэлектрическое состояние белка? Почему ИЭТ является важной характеристикой белка?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПОЧВОЙ

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ:

Процесс самопроизвольного концентрирования газов или растворенных веществ на поверхности раздела фаз называется адсорбцией. В зависимости от природы контактирующих фаз различают адсорбцию на границе: газ – твердое тело, газ – жидкость, жидкость – твердое тело, жидкость – жидкость.

Вещество, которое адсорбируется, называют адсорбатом (иногда – адсорбтивом), вещество, которое адсорбирует на своей поверхности – адсорбентом. В зависимости от характера сил, действующих между частицами (молекулы, атомы, ионы) адсорбата и адсорбента, различают *физическую* или ван-дер-ваальсову адсорбцию и *химическую* или хемосорбцию.

Единицы измерения адсорбции – моль/м²; моль/г или моль/ см³. На практике адсорбцию чаще всего относят к единице массы адсорбента, так как удельная поверхность адсорбента, как правило, не известна.

В общем случае адсорбция является функцией давления Р (для газов) или концентрации (для жидких растворов) и температуры, т.е. $\Gamma=f(P \text{ или } C, T)$. Обычно на практике для графического изображения адсорбции чаще всего используют изотермы. *Изотерма* это зависимость адсорбции от давления или концентрации при постоянной температуре.

Простейшим уравнением для описания физической адсорбции является уравнение Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{a+C}$$

где a – адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скоростей адсорбции и десорбции). C – равновесная концентрация адсорбата, Γ_{∞} - емкость монослоя, т.е. предельное количество адсорбата, способное адсорбироваться на поверхности адсорбента при его полном монослойном покрытии. Изотерма, описываемая уравнением Ленгмюра, представляет собой гиперболу (рис. 6а).

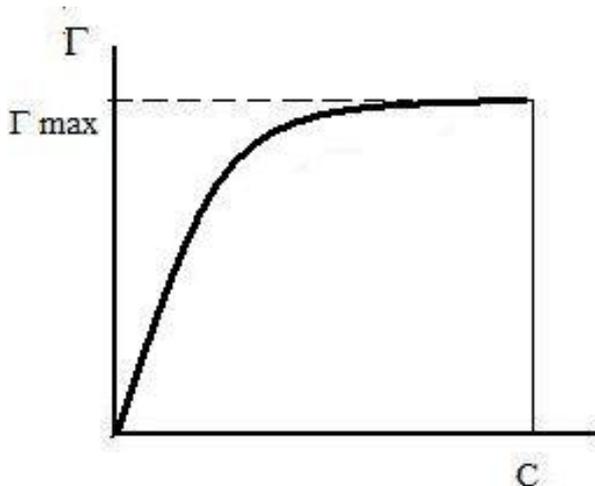


Рис. 6а. Изотерма адсорбции по Ленгмюру

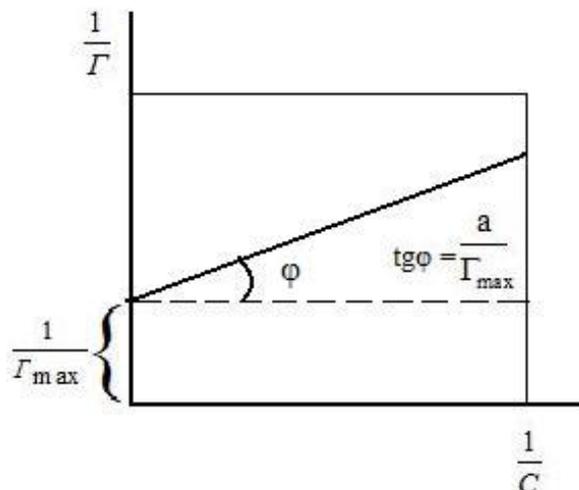


Рис. 6б. Графическое определение постоянных адсорбции уравнения Ленгмюра

Для некоторых адсорбентов применяется уравнение Фрейндлиха:

$$X = KC^{1/n}$$

где X – адсорбция, C – равновесная концентрация, K и $1/n$ – эмпирически найденные константы для данного адсорбционного процесса. Изотерма, описываемая уравнением Фрейндлиха, имеет вид параболы (рис.7а).

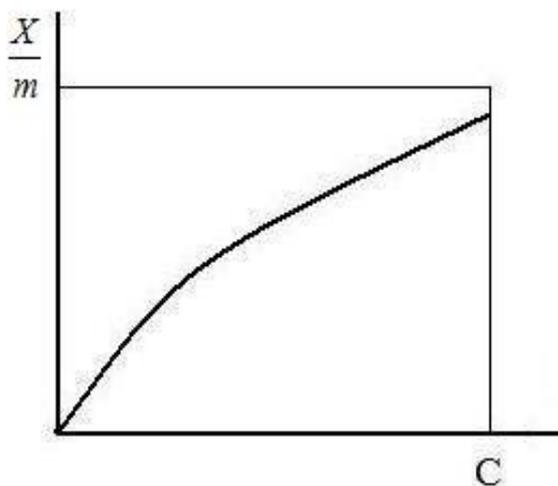


Рис.7а. Изотерма адсорбции по Фрейндлиху

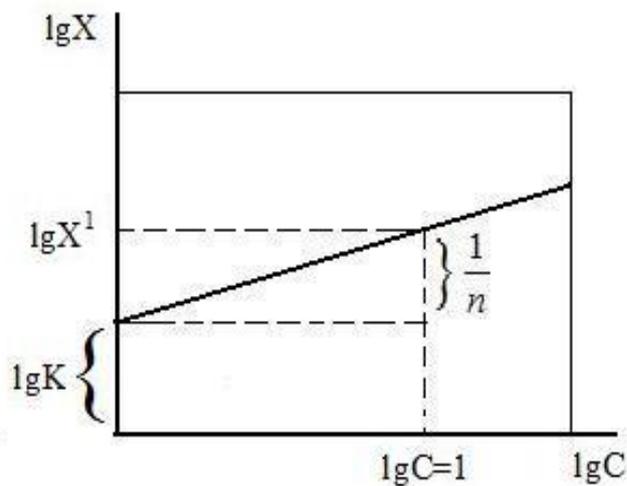


Рис.7б. Графическое определение постоянных адсорбции уравнения Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха справедливо в интервале средних концентраций адсорбата.

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ: Изучение адсорбции на границе раздела твердое тело - жидкость. Физическая, химическая адсорбция. Получение изотермы адсорбции по Ленгмюру или Фрейндлиху. Расчет констант этих изотерм.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ:

1. Аналитические весы.
2. Ионметр «Экотест – 2000» с измерительной ячейкой.
3. Стекло – хлорсеребряная гальваническая цепь.
4. Измерительный стаканчик.
5. Стекло – стаканчик для промывки электродов.
6. Набор шпателей.
7. Набор плоскодонных колб.
8. Цилиндр, градуированный на 100 мл.
9. Стакан для слива.
10. Растворы уксусной кислоты разной концентрации.
11. Набор почв различных зон Российской Федерации (адсорбент).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Отвешивают на лабораторных технических весах 4 навески почвы (по заданию преподавателя) и переносят их в сухие колбы. В каждую колбу с почвой приливают В мл (по заданию преподавателя) уксусной кислоты соответствующей концентрации. Содержимое колб сначала размешивают вручную так, чтобы вся почва смочилась кислотой, затем помещают колбы на механическую мешалку и размешивают в течение 10 мин для установления адсорбционного равновесия. Колбы снимают с мешалки и ждут полного оседания почвы. Аккуратно поочередно сливают (начиная с меньшей концентрации) вытяжки методом декантации (перелив через горлышко колбы) в пластиковую чашку для измерения рН.

Для определения Г при различных концентрациях измеряют рН кислоты до и после адсорбции (т.е. исходную кислоту и полученные вытяжки) с помощью потенциометра.

Настройка прибора и измерение рН

Включают прибор в сеть. Для измерения рН необходимо приподнять стакан, в который погружены электроды, и повернуть в сторону столика датчика. Вылить содержимое стакана в сливную банку, промыть стаканчик дистиллированной водой и налить свежую порцию дистиллированной воды.

С хлорсеребряного электрода снять защитный колпачок. Промыть электроды, погрузив их в стакан с дистиллированной водой, после чего остатки воды на электродах промокнуть фильтровальной бумагой. Для измерения рН используют пластиковую чашку, причем опускают электроды в исследуемый раствор так, чтобы они были полностью погружены в него. Нажимают кнопку

« ИЗМ». На дисплее появляется секундомер и значение рН исследуемого раствора. Если значение рН сразу не устанавливается, т.е. цифры на дисплее существенно меняются, то результат снимают через 15 сек. Измерение следует производить, начиная с кислоты самой низкой концентрации. Полученные результаты записывают в таблицу 17.

Таблица 17

Значение рН растворов уксусной кислоты до и после адсорбции

Концентрация кислоты, моль/л	рН								Δ рН
	Исходный раствор (до адсорбции) рН ₁				Равновесный раствор (после адсорбции) рН ₂				
	рН'	рН''	рН'''	рН ₁ сред	рН'	рН''	рН'''	рН ₂ сред.	
0,025									
0,05									
0,10									
0,20									

Закончив измерения, вычисляют $pH_{1(средн)} - pH_{2(средн)} = \Delta pH$; рассчитывают равновесную концентрацию (С) по значению ΔрН и величину адсорбции (Г) в ммоль СН₃ СООН, адсорбированной 100г почвы по уравнению:

$$\Gamma = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m}$$

где С – равновесная концентрация; m – навеска почвы; V – объем кислоты, взятой для адсорбции. Вычисления производят до 3 значащих цифр и записывают результаты в таблицу 18.

Таблица 18

Результаты обработки опытных данных

Концентрация кислоты, моль/л	С, ммоль/л (равновесная)	Г, ммоль/100 г
0,025		

0,05		
0,10		
0,20		

По полученным данным таблицы 18 строят изотерму адсорбции уксусной кислоты почвой. По оси ординат откладывают значения величины адсорбции (Γ), а по оси абсцисс – концентрацию (C). По виду изотермы решают вопрос о том, каким уравнением описывается данный адсорбционный процесс (Ленгмюра или Фрейндлиха) и приступают к нахождению соответствующих констант.

Для графического определения констант K и $1/n$ уравнение Фрейндлиха необходимо представить в линейной форме:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Численные значения $\lg \Gamma$ и $\lg C$ записывают с точностью до трех значащих цифр. По полученным данным строят график в координатах $\lg X$ от $\lg C$ (рис.7б). Если не все экспериментальные точки ложатся на прямую, её проводят так, чтобы не совпадающие точки были равноудалены от неё. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg K$, отсюда вычисляем K . Константа $1/n$ может определяться двумя способами: 1) константа $1/n$ равна тангенсу угла наклона прямой; 2) из точки $\lg C=1$ необходимо восстановить перпендикуляр до пересечения с прямой. Проекция данной точки на ось ординат позволяет определить константу (рис.7б). С полученными значениями констант K и $1/n$ для каждого равновесного значения C рассчитывают вычисленные значения $\Gamma_{\text{выч}}$ и наносят их на график зависимости Γ от C . Через данные точки пунктиром проводят кривую изотермы, если константы определены верно, то кривая проходит между опытными точками.

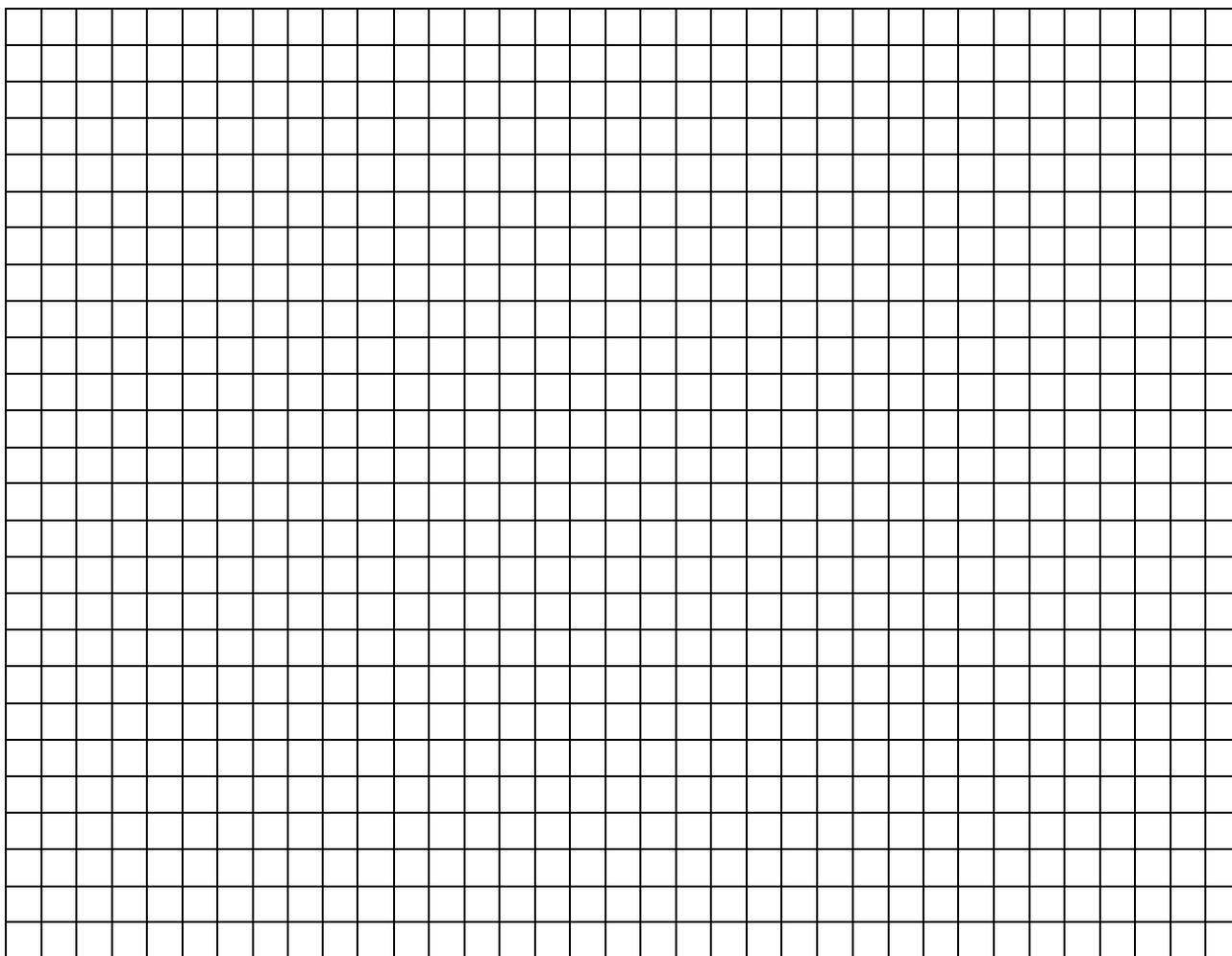
Таблица 19

Результаты обработки данных по уравнению Фрейндлиха

Концентрация кислоты	C , ммоль/л (равновесная)	X , ммоль/100 г	$\lg C$	$\lg X$
0,025				
0,05				
0,10				
0,20				

$K = \dots\dots\dots$, $1/n = \dots\dots\dots$

График зависимости величины адсорбции от концентрации



Для определения констант (Γ_{∞} и a) изотермы адсорбции Ленгмюра, следует уравнение представить в линейной форме. Для этого необходимо единицу разделить на обе части уравнения, вычислить $1/\Gamma$ и $1/C$ и занести данные в табл.20. Константы уравнения Ленгмюра находят и из графика в координатах $1/\Gamma$ от $1/C$ (рис. 6б). Если не все экспериментальные точки ложатся на прямую, её проводят так, чтобы не совпадающие точки были равноудалены от неё. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/\Gamma_{\infty}$, а тангенс угла наклона прямой равен a/Γ_{∞} . Зная тангенс угла наклона прямой и

Γ_{∞} , вычисляют константу a . Результаты вычислений заносят в таблицу20.

Результаты расчета констант уравнения Ленгмюра

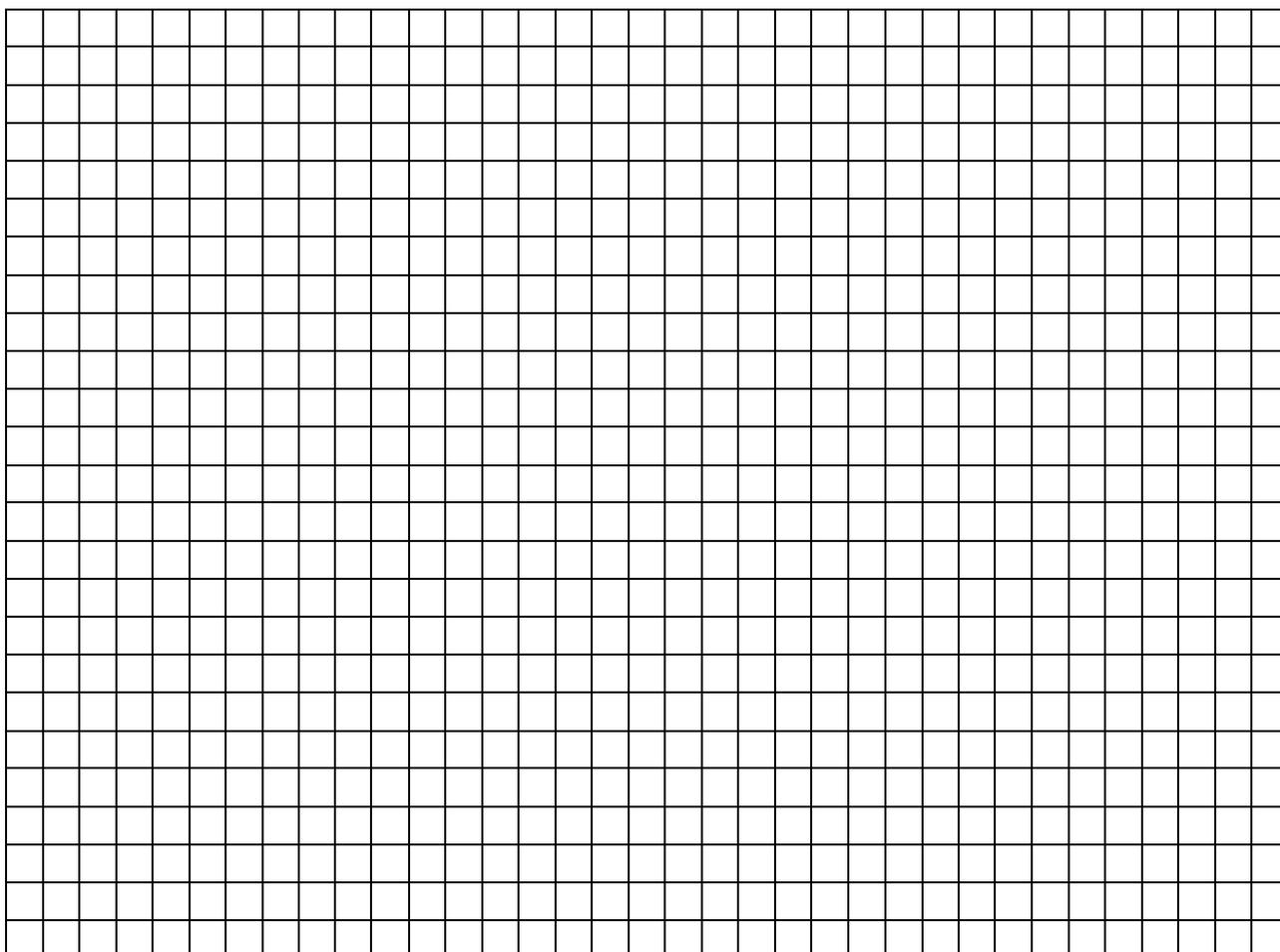
Концентрация кислоты	С, ммоль/л (равновесная)	Г, ммоль/ 100 г	1/С	1/Г
0,025				
0,05				
0,10				
0,20				

a = , **Г_∞** = ммоль/100 г

С полученными значениями констант **a** и **Г_∞** для каждой равновесной концентрации **С** рассчитывают вычисленные значения **Г_{выч}** и наносят их на график зависимости **Г** от **С**. Через данные точки пунктиром проводят кривую изотермы, если константы определены верно, то кривая проходит между опытными точками.

Расчеты по проделанной работе:

Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха или Ленгмюра



ВЫВОДЫ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Основные отличия физической и химической адсорбции. Что такое адсорбция и абсорбция.
2. Назовите известные вам границы раздела фаз, для которых возможна физическая или химическая адсорбция.
3. Что такое изотерма адсорбции, от чего зависит величина адсорбции.
4. Изотерма адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху, расчет констант.
5. Ионно-обменная адсорбция. Уравнение Гапона-Никольского.

Учебное пособие

Составители:

Григорьева Марина Викторовна

Белопухов Сергей Леонидович

Дмитревская Инна Ивановна

ХИМИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ

Рабочая тетрадь

Издано в редакции составителей

Корректурa составителей