

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное агентство по сельскому хозяйству
ФГОУ ВПО
«Воронежский госагроуниверситет им. К. Д. Глинки»**

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным работам
для студентов всех специальностей очного и заочного отделения
технологического, агрономического факультетов и факультета агро-
химии, почвоведения и экологии

Воронеж
2009

Методические указания составили: профессора: Котов В.В., Шапошник А.В., доценты: Перегончая О. В., Дьяконова О.В., ассистент Данилова Г.Н.

Одобрены и рекомендованы к изданию решением кафедры химии (протокол № 1 от 10.09.2009), методической комиссией факультета агрохимии, почвоведения и экологии (протокол № от), методической комиссией технологического факультета (протокол № от) методической комиссией агрономического факультета (протокол № от)

Рецензент: зав. кафедрой физики ВГАУ, доктор физ.-мат. наук, засл. деятель науки и техники РФ Воищев В.С.

ТЕРМОХИМИЯ

При протекании химических процессов происходит разрыв одних связей в исходных веществах и образование других связей в продуктах реакции. Разрыв связей требует затрат энергии, а их образование сопровождается ее выделением. Разница в величинах этих энергий определяет суммарный энергетический эффект химической реакции.

Внутренней энергией системы U называется совокупность энергии всех видов частиц, входящих в эту систему – атомов, молекул, а также частиц, входящих в состав атомов и молекул (протонов, электронов и так далее). Однако энергия, которой обладает система как целое, не входит в понятие внутренней энергии (например, суммарная кинетическая энергия движущегося предмета). Изменение внутренней энергии ΔU может происходить в виде передачи теплоты Q или в виде совершения работы A :

$$\Delta U = Q + A.$$

Между этими формами изменения энергии существуют принципиальные отличия. Работа представляет собой упорядоченное движение множества частиц, приводящее к единому результату. При передаче теплоты частицы, входящие в систему, движутся независимо друг от друга.

В большинстве случаев химическая термодинамика рассматривает закрытые системы, то есть системы, которые могут обмениваться энергией с окружающей средой, но не могут обмениваться веществами. Существуют различные типы закрытых систем. Как правило, в термодинамике рассматриваются закрытые системы, в которых изменяется только объем V , а давление p остается постоянным. Примером такой системы является цилиндр, в котором без трения перемещается идеальный поршень. Теплота, которой обменивается такая система с окружающей средой, называется **энтальпией H** :

$$H = \Delta U - A = \Delta U + p\Delta V,$$

где $(- p\Delta V)$ – работа теплового расширения системы при постоянном давлении. Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются изобарными.

Процесс, при котором система отдает теплоту внешней среде, называется **экзотермическим** ($\Delta H < 0$). Процесс, при котором систе-

ма получает теплоту из внешней среды, называется **эндотермическим** ($\Delta H > 0$).

Калориметрами называются приборы, при помощи которых определяются тепловые эффекты химических реакций, процессов растворения, гидратации, адсорбции, кристаллизации. Используемый в работе калориметр имеет воздушную изотермическую оболочку и снабжен термометром и мешалкой, вмонтированными в крышку (рис.1). Он обеспечивает точность определения тепловых эффектов до 2 %.

Основным калориметрическим уравнением является

$$\Delta H = \frac{k \cdot \Delta t}{\nu}, \quad (1)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции (изменение энтальпии системы), кДж/моль;

Δt – изменение температуры в результате реакции, °С;

ν – количество вещества, моль;

k – постоянная калориметра, то есть количество тепла, которое нужно сообщить калориметру, чтобы изменить температуру всех его частей на один градус.

Постоянную калориметра (k) определяют по известному изменению энтальпии (ΔH), сопровождающему растворение соли.

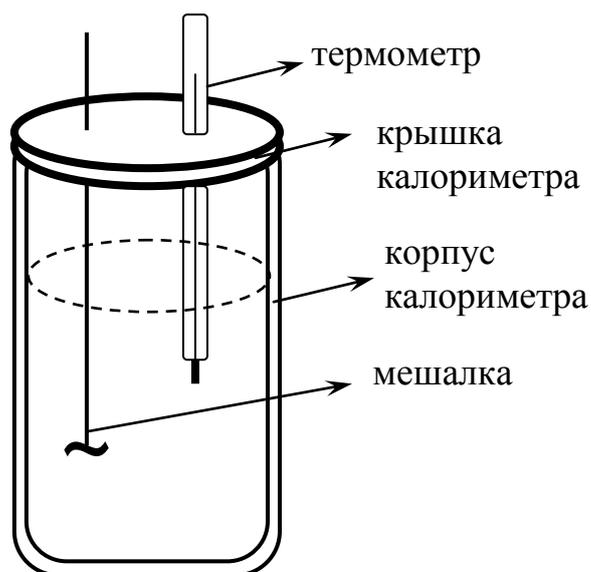


Рисунок 1. Устройство калориметра

Лабораторная работа №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И ГИДРАТАЦИИ

Задача работы: освоить калориметрический метод определения тепловых эффектов и изменения энтальпии системы.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1). Калориметр с термометром и мешалкой;
- 2). Секундомер или часы с секундной стрелкой;
- 3). Весы технические;
- 4). Цилиндр мерный;
- 5). Кристаллические хлорид калия, гидроксиды натрия и калия;
- 6). Безводная соль (по выбору преподавателя);
- 7). Концентрированная (96%) серная кислота (плотность 1.84г/см^3).

Опыт 1. Определение постоянной калориметра

Постоянную калориметра определяют, используя известное значение изменения энтальпии растворения хлорида калия. На технических весах с точностью 0.1 г взвешивают около 10 г KCl. В калориметр наливают 500 мл дистиллированной воды, плотно закрывают его крышкой и определяют температуру с точностью 0.1°. После этого перемешивают воду до тех пор, пока не установится постоянное значение температуры (t_1). Затем открывают крышку, быстро высыпая в калориметр навеску хлорида калия, закрывают калориметр, включают секундомер или засекают время на часах и при перемешивании записывают показания термометра через каждые 30 секунд. Опыт продолжают до тех пор, пока в калориметре не устанавливается постоянная температура в течение четырех измерений (t_2). Находят изменение температуры по формуле:

$$\Delta t = t_2 - t_1 \quad (2)$$

Постоянную калориметра рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{\Delta H \cdot m}{\Delta t \cdot M}, \quad (3)$$

где ΔH – энтальпия растворения, равная 19.26 кДж/моль при 20°C и 18.00 кДж/моль при 25°C;

Δt – изменение температуры в процессе растворения;

m – масса навески KCl, г;
 M – молярная масса KCl, г/моль.

Если комнатная температура отличается от 20 или 25°C, то величину ΔH рассчитывают интерполяцией или экстраполяцией.

Опыт 2. Определение энтальпии растворения соли

На технических весах взвешивают исследуемую соль (или гидроксид), количество которой устанавливается преподавателем. Если исследуемым веществом является серная кислота, то рассчитывают её объем с учетом концентрации и плотности (см. реактивы) и отмеряют мерным цилиндром.

Проводят растворение исследуемого вещества в калориметре, как указано в опыте 1, и определяют соответствующее изменение температуры. Вычисляют энтальпию растворения соли по уравнению

$$\Delta H = \frac{k \cdot \Delta t \cdot M}{m} . \quad (4)$$

Определяют знак ΔH . Делают вывод об экзо- или эндотермичности процесса.

Опыт 3. Определение энтальпии гидратации соли

Выполнение опыта начинают с определения постоянной калориметра – k (см. опыт 1). Затем получив у преподавателя безводную соль и ее кристаллогидрат по методике, приведенной в опыте 2, определяют: 1) энтальпию растворения безводной соли – ΔH_1 (см. опыт 2); 2) энтальпию растворения кристаллогидрата – ΔH_2 (см. также опыт 2). Вычисляют энтальпию гидратации соли по формуле:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (5)$$

Контрольные вопросы по теме

1. Химические системы, их виды.
2. Основные термодинамические понятия.
3. Что такое энтальпия химической системы?
4. Эндо- и экзотермические реакции.
5. Законы термохимии.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика исследует скорости химических реакций и механизмы их протекания.

Под **скоростью химической реакции** понимают изменение концентрации одного из реагирующих или образующихся в реакции веществ в единицу времени. Определяя концентрацию одного из компонентов реакционной смеси через равные промежутки времени можно определить среднюю скорость химической реакции:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

где C_1 – концентрация вещества в момент времени τ_1 , C_2 – концентрация вещества в момент времени τ_2 . Изменение концентрации ΔC соответствующее временному промежутку $\Delta \tau$ может иметь как положительное (в случае определения концентрации продуктов реакции), так и отрицательное значение (при определении концентрации исходных веществ).

Скорость химической реакции зависит от различных факторов: *температуры, концентрации реагирующих веществ, давления газов, степени дисперсности твердой фазы, а также присутствия в системе специфических веществ.*

Явление изменения скорости химической реакции в присутствии специфических веществ, не расходующихся в реакции, называется **катализом**. Различают положительный (увеличение скорости реакции) и отрицательный (уменьшение скорости реакции) катализ. Вещества, увеличивающие скорость реакции называют **катализаторами**, уменьшающие скорость – **ингибиторами**.

Лабораторная работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИДА КАЛИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.

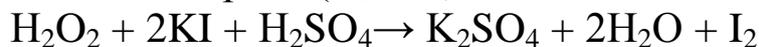
Задача работы: ознакомиться с влиянием концентрации реагентов на скорость химической реакции.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1). Фотоэлектродколориметр КФК-2;
- 2). Оптическая кювета $l=50$ мм (1 шт.);
- 3). Конические колбы объемом 100 мл (2 шт.);
- 4). Мерные цилиндры объемом 20 мл (2 шт.);
- 5). Градуированные пипетки объемом 2, 5 или 10 мл (2 шт.);
- 6). Секундомер (1 шт.).
- 7). Растворы: пероксида водорода (1%), серной кислоты (0.1 н.), иодида калия (5%), дистиллированная вода.

Методика эксперимента

Работа заключается в определении скорости реакции взаимодействия окислителя пероксида водорода H_2O_2 с восстановителем иодидом калия KI в кислой среде (H_2SO_4):



Протекание реакции происходит с выделением молекулярного йода, который окрашивает раствор в желтый цвет. Следить за изменением концентрации I_2 можно при помощи фотоэлектродколориметра, фиксирующего изменение оптической плотности раствора (D) по мере протекания реакции. Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества в растворе: $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$, где ε – молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от природы вещества и длины волны падающего света (λ , нм); l – толщина оптической кюветы, мм; c – концентрация окрашенного вещества в растворе, моль/л.

При измерении оптической плотности из-за разной цены деления шкалы D могут возникнуть трудности в точном ее фиксировании. Поэтому в эксперименте измеряют величину светопропускания T , %. Затем переводят значения светопропускания T в величины оптической плотности по уравнению $D = \lg \frac{100}{T}$.

Для изучения кинетики процесса взаимодействия иодида калия с пероксидом водорода проводят 3 опыта, отличающиеся разным количеством реагентов.

Все три опыта проводят в оптической кювете КФК-2, толщиной $l=50$ мм. Перед началом работы необходимо настроить фотоэлектроколориметр на определение йода. Для этого выставляют длину волны $\lambda=490$ нм. Затем включают тумблер “сеть” и прогревают прибор в течение 15 минут.

Опыт 1. Определение скорости реакции окисления иодида калия пероксидом водорода.

Для проведения опыта готовят реакционную смесь, состав которой приведен в таблице 1.

Таблица 1

№ опыта	Объем раствора, мл			
	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ *	H ₂ O	KI
1.	2	2	14	2
2.	2	2	12	4
3.	2	4	12	2

* - использовать свежеприготовленный раствор

В колбу объемом 100 мл сначала вносят растворы серной кислоты, пероксида водорода и дистиллированной воды. Тщательно перемешанную реакционную смесь аккуратно переносят в оптическую кювету, которую затем помещают в кюветодержатель, находящийся в зоне проходящего луча света. Закрывают крышку прибора и устанавливают стрелку прибора по шкале светопропускания T на 100%, что равносильно нулевой оптической плотности.

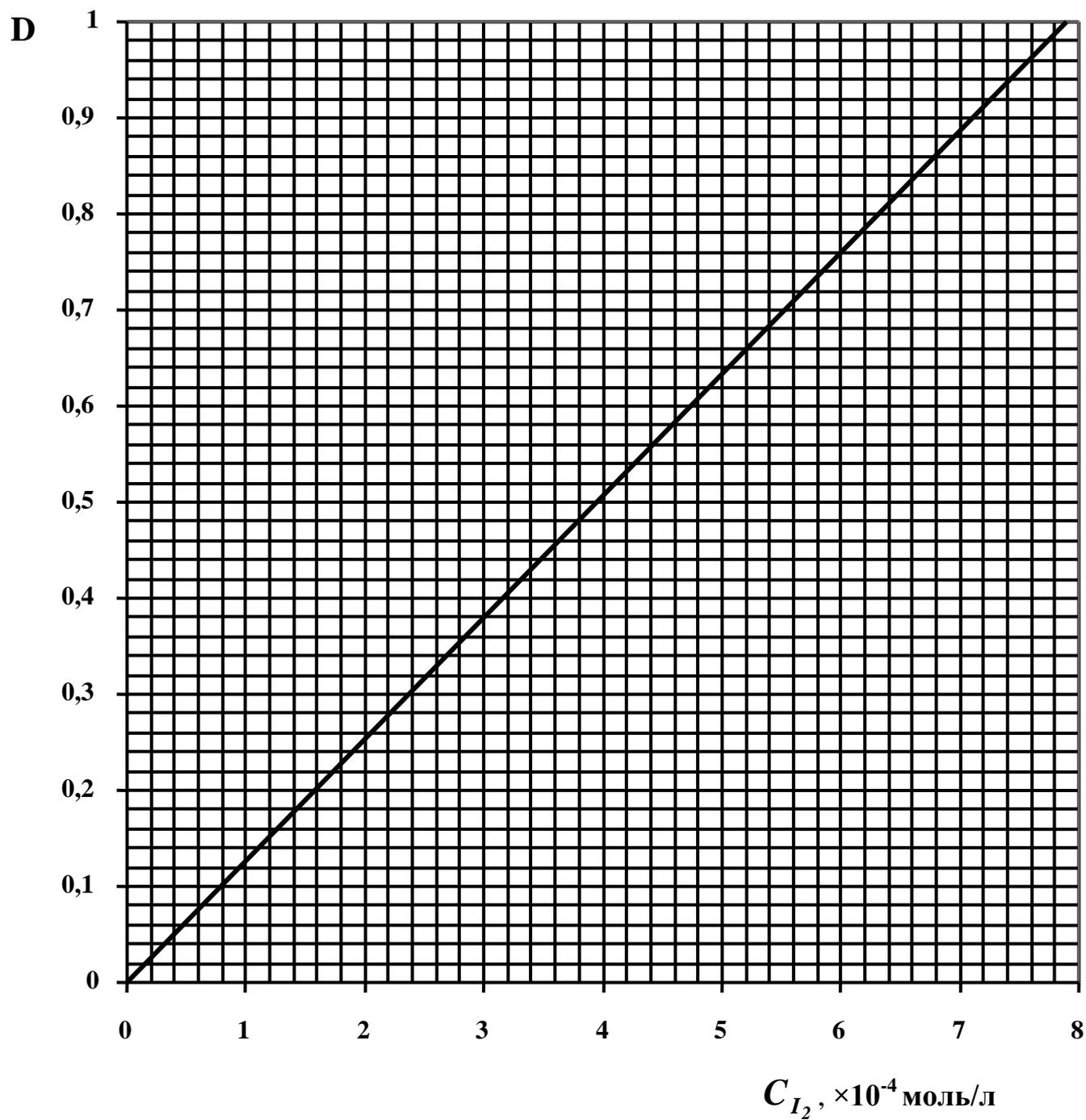
Затем открывают крышку прибора и добавляют в оптическую кювету отмеренный пипеткой раствор иодида калия. **Одновременно с добавлением раствора иодида калия включают секундомер.** Закрывают крышку прибора. С момента добавления KI, вследствие образования молекулярного йода, начинается изменение величины светопропускания (T , %) раствора. Измерение T проводят с интервалом в 30 секунд в течение 5-6 минут. Значения светопропускания и соответствующие им, вычисленные по формуле $D = \lg \frac{100}{T}$, величины оптической плотности вносят в таблицу 2.

Определение концентрации йода в каждый момент времени проводят, пользуясь прилагаемым градуировочным графиком (рис. 1) или вычислить пользуясь эмпирическим выражением $D = 0.127 c$. Полученные значения вносят в таблицу 2 и строят график зависимости концентрации йода от времени как это показано на рисунке 2.

Повторяют эксперимент для других концентраций реагентов (см. табл. 1).

Таблица 2

τ , мин	Опыт 1			Опыт 2			Опыт 3		
	T, %	D	$C_{I_2}, \times 10^{-4}$ моль/л	T, %	D	$C_{I_2}, \times 10^{-4}$ моль/л	T, %	D	$C_{I_2}, \times 10^{-4}$ моль/л



Задание к работе

1. По окончании выполнения опытов 1 – 3 определите скорость химической реакции в моменты времени, указанные преподавателем. Например, на рисунке 2 средняя скорость химической реакции рассчитывается следующим образом:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{0.5 \cdot 10^{-4}}{2} = 0.25 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right)$$

2. Рассчитайте, во сколько раз изменяется средняя скорость реакции при увеличении концентрации пероксида водорода.

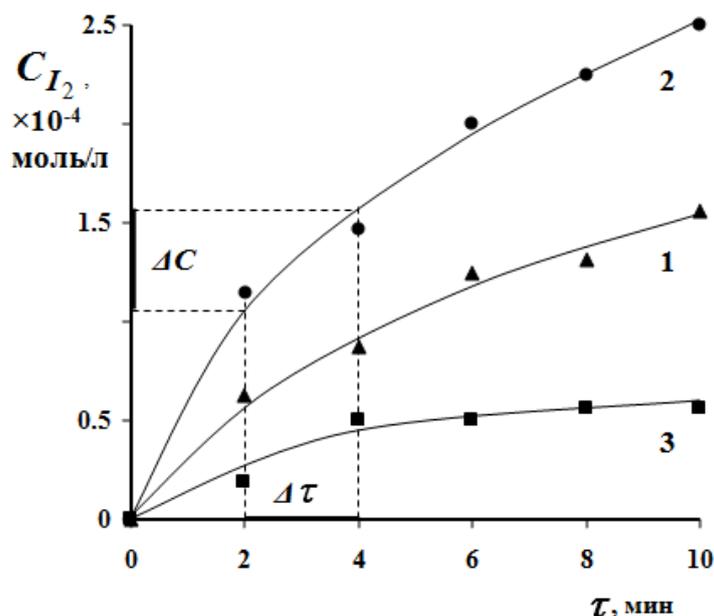


Рисунок 2. Зависимость концентрации иода (C_{I_2}) от времени (τ).

Контрольные вопросы по теме:

1. Понятие о скорости химической реакции. Сложные и элементарные процессы. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
2. Теория активных соударений и закон действующих масс. Что такое порядок и молекулярность реакции?
3. Уравнение Аррениуса. Как изменение температуры влияет на скорость химической реакции?
4. Теория активированного комплекса. Что такое энергия активации? Какие факторы влияют на величину энергии активации?
5. Явление катализа. Катализ как сложный процесс. В чем разница между гомогенным и гетерогенным катализом?

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Окислительно-восстановительные реакции, в результате которых в системе возникает направленное движение электронов (электрический ток), являются предметом изучения *электрохимии*. Протекание электрохимических реакций невозможно без участия электропроводящих материалов. Различают проводники первого рода – металлы или материалы, обладающие электронной проводимостью и проводники второго рода – растворы электролитов с ионной проводимостью. При контакте проводников первого и второго рода на границе раздела фаз возможно протекание электрохимических реакций, приводящих к формированию электрических зарядов. Например, при погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого металла, между твердой и жидкой фазами устанавливается равновесие:



При этом фаза металла, как правило, приобретает отрицательный заряд, а приэлектродный слой раствора обогащается положительно заряженными ионами. Электродный потенциал, возникающий на границе металл-раствор, называется **равновесным электродным потенциалом**. Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы электрода, температуры, а также от состава раствора. Математическим выражением данной зависимости является **уравнение Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (1)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В;

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной формы ионов соответственно, моль/л;

T – абсолютная температура, К;

R – газовая постоянная, равная 8.314 кДж/моль·К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

С учетом значений констант (R и F) и при переходе от натуральных к десятичным логарифмам предлогарифмический множитель становится равным 0.059, при 25°C формула приобретает вид:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

В зависимости от типа электродной реакции, протекающей на поверхности электрода уравнение Нернста может быть преобразовано.

Классификация электродов в зависимости от типа электродной реакции:

Тип электрода	Электродная реакция	Уравнение Нернста при 25°С
Окислительно-восстановительные электроды	$Red \rightleftharpoons Ox + n\bar{e}$ где <i>Red</i> – восстановленная и <i>Ox</i> – окисленная форма вещества	$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$
Электроды I рода	$Me^0 \rightleftharpoons Me^{n+} + n\bar{e}$	$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}$
Электроды II рода	$Me^0 + A^{n-} \rightleftharpoons MeA + n\bar{e}$ где A^{n-} – вид анионов, образующих с металлом <i>Me</i> труднорастворимое соединение <i>MeA</i>	$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \lg a_{A^{n-}}$
Мембранные электроды	$A_1 \rightleftharpoons B_1MB_2 \rightleftharpoons A_2$ где <i>A</i> – вид ионов, в растворах 1 и 2 с разной концентрацией, <i>M</i> – мембрана, <i>B</i> – вид ионов, сорбированных мембраной. Между ионами <i>A</i> и <i>B</i> возможен обмен. Из-за разности концентраций растворов поверхности мембраны приобретают разные потенциалы.	$E_{мб} = E^0 + 0.059 \cdot \lg \frac{a_{A_1}}{a_{A_2}}$

Два разных электрода, погруженные в растворы, содержащие потенциалопределяющие ионы, образуют **гальванический элемент**, напряжение которого равно алгебраической разности равновесных

электродных потенциалов и называется **электродвижущей силой** (э.д.с.) элемента. Электрод гальванического элемента, на котором происходит процесс восстановления, принято называть *катодом*, а электрод, на котором происходит окисление – *анодом*. Измерить абсолютную величину равновесного электродного потенциала напрямую невозможно, так как в любом случае результат измерений будет представлять собой разность потенциалов электродной пары.

Потенциометрический метод анализа основан на измерении э.д.с. гальванической пары электродов: индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения в условиях определения обладает постоянным потенциалом. Величина потенциала индикаторного электрода зависит от активности определяемых ионов в растворе и температуры и определяется в соответствии с уравнением Нернста. В качестве индикаторного электрода при измерении рН растворов чаще всего используется стеклянный электрод, относящийся к электродам мембранного типа. Потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации катионов водорода в растворе. Для стеклянного электрода при температуре при 25°C уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 - 0.059 \text{pH} \quad (2)$$

В качестве электродов сравнения часто используют хлоридсеребряный электрод с капилляром, потенциал которого не зависит от концентрации катионов водорода и определяется в соответствии с уравнением:

$$E = E^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Приборы, используемые для измерений в потенциометрии (потенциометры или ионометры) позволяют определять как величину электродного потенциала индикаторного электрода (E , мВ), так и активности определяемых ионов a_x через функцию: $\text{pX} = -\lg a_x$, а также вычислять некоторые физико-химические характеристики растворов.

Правила работы на рН-метре рН-150М

1. рН-метр типа рН-150М предназначен для измерения активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительных потенциалов (Е, мВ) и температуры растворов (t, °С). В данном приборе для измерения рН используется комбинированный электрод, включающий в свою конструкцию индикаторный – стеклянный электрод и электрод сравнения – хлоридсеребряный. **Индикаторный стеклянный электрод является очень хрупким и требует особо бережного обращения.** Необходимо следить за тем, чтобы комбинированный электрод находился в стакане с раствором так, чтобы уровень жидкости был выше капилляра хлоридсеребряного электрода.
2. Перед измерениями промывают электрод дистиллированной водой и осторожно осушают его фильтровальной бумагой, затем заполняют стакан исследуемым раствором (**примечание:** перед выполнением измерений прибор должен быть настроен по буферным растворам преподавателем или лаборантом).
3. Включают прибор, нажав сенсорную кнопку «ВКЛ / ВЫКЛ».
4. Нажатием сенсорной кнопки «РЕЖИМ» выбирают режим измерений рН и считывают показания прибора с цифрового экрана.
5. После окончания измерений промывают электрод дистиллированной водой из промывалки и опускают в стакан с дистиллированной водой.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БУФЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Задачи работы: освоить методику измерения pH растворов электролитов. Сделать вывод о влиянии различных факторов на pH буферных смесей.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1). pH-метр pH-150M, иономер ЭВ-74;
- 2). Стеклянные стаканчики для измерения pH;
- 3). Конические колбы объемом 250 мл;
- 4). Стеклянная воронка, фильтровальная бумага;
- 5). Мерная посуда: пипетки, колбы и цилиндры объемом 100 мл;
- 6). Технические весы;
- 7). Буферные растворы для настройки pH-метра;
- 8). Растворы электролитов: NaOH, HCl, H₂SO₄, NH₄OH, CH₃COOH, NH₄Cl, CH₃COONa.

Опыт 1. Измерение pH растворов кислот, оснований, солей, воды и почвенной вытяжки

Перед началом измерений готовят водные почвенные вытяжки. Для этого на технических весах взвешивают по 5 г почвы, навески помещают в колбы объемом 250 мл и добавляют 150 мл дистиллированной воды. Суспензии периодически перемешивают в течение 15 минут, затем отфильтровывают. Измерив pH фильтрата, сохраняют 100 мл для использования в опыте 2.

Проводят измерение pH водопроводной и дистиллированной воды; растворов кислот, оснований и солей (по указанию преподавателя). Исследуемые растворы могут быть разбавлены в 10, 20, 50 или 100 раз при помощи имеющейся мерной посуды. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Рассчитывают теоретические значения pH растворов кислот, оснований и солей, сравнивают их с экспериментальными данными. Результаты вычислений заносят в таблицу 1.

Расчеты проводят по формулам:

- 1). Для растворов сильных кислот $pH = -\lg C_{\text{кисл}}$ и сильных оснований $pH = 14 + \lg C_{\text{осн}}$

2). Для растворов слабых кислот $pH = \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл.}$ и слабых оснований $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{осн.}$, где K – константа диссоциации слабого электролита; $pK = -\lg K$. При расчетах учитывать значения $pK_{CH_3COOH} = 4.75$ и $pK_{NH_4OH} = 4.74$.

3). Для растворов солей слабых оснований и сильных кислот $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$, а также солей слабых кислот и сильных оснований $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$, подвергающихся в водном растворе гидролизу.

Таблица 1

Раствор электролита	C , МОЛЬ/Л	$pH_{измер.}$	$pH_{расч.}$
Дистиллированная вода	-		
Водопроводная вода	-		
Почвенная вытяжка	-		
<i>Растворы кислот, оснований, солей (по указанию преподавателя)</i>			

C – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) вещества в растворе.

Ответьте на вопросы: Почему рН дистиллированной воды отличается от точки нейтральности? Чем обусловлено более высокое значение рН водопроводной воды по сравнению с дистиллированной? Какие из исследуемых солей гидролизуются, как изменяется рН среды в результате гидролиза? (Ответ на последний вопрос поясните схемами гидролиза).

Опыт 2. Изучение свойств буферных смесей

Готовят буферный раствор, смешав в конической колбе на 250 мл по указанию преподавателя по 60 мл 0.1М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия или гидроксида и хлорида аммония. Вычисляют рН буферной смеси по формулам 4 или 5:

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \quad (4)$$

$$pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \quad (5)$$

Записывают результат в тетрадь.

В два стаканчика для измерения рН отмеряют по 50 мл приготовленной буферной смеси и определяют величину рН. Сравнивают измеренное и рассчитанное значения рН.

В один стаканчик с буферной смесью добавляют пипеткой по каплям 0.1Н раствор соляной кислоты, записывая значения рН в таблицу после каждой добавленной капли. В другой стаканчик по каплям добавляют 0.1Н раствор гидроксида натрия, также фиксируя значения рН. После каждого измерения тщательно промывают электроды дистиллированной водой.

Аналогичные опыты проделывают с дистиллированной водой и почвенной вытяжкой. Результаты опытов занесите в таблицу 2.

Ответьте на вопросы: Изменилось ли значение рН буферной смеси, воды и почвенной вытяжки после добавления кислоты и щелочи? Сделайте вывод о влиянии добавления небольших количеств сильной кислоты или сильного основания на рН буферной смеси. Обладает ли почвенная вытяжка буферными свойствами? В какой области рН буферные свойства почвы выражены сильнее и почему?

Таблица 2

Раствор электролита	Число капель		$pH_{\text{измер.}}$
	HCl	NaOH	
Буферная смесь	-	-	
Буферная смесь с добавлением 0.1н. HCl		-	
Буферная смесь с добавлением 0.1н. NaOH	-		

Дистиллированная вода	-	-	
Дистиллированная вода с добавлением 0.1н. HCl		-	
Дистиллированная вода с добавлением 0.1н. NaOH	-		

Почвенная вытяжка	-	-	
Почвенная вытяжка с добавлением 0.1н. HCl		-	
Почвенная вытяжка с добавлением 0.1н. NaOH	-		

Контрольные вопросы по теме:

1. Электрохимические процессы. Как происходит возникновение электродного потенциала металлического электрода?
2. Уравнение Нернста. Какие факторы влияют на величину электродного потенциала?
3. Классификация электродов по типу электродной реакции.
4. Гальванический и концентрационный элементы. Э.д.с. элемента.
5. Потенциометрический метод измерения рН растворов. Какая гальваническая пара электродов используется для этих целей? Устройство стеклянного и хлорсеребряного электродов.
6. Водородный показатель. Расчет рН водных растворов кислот и оснований.
7. Свойства буферных растворов. Механизм буферного действия.

КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электросопротивления или электропроводности исследуемых растворов. Прямые кондуктометрические измерения позволяют определять электропроводность растворов электролитов, а также некоторые физико-химические константы, например, степень диссоциации и константу электролитической диссоциации слабого электролита.

Электропроводность раствора – это величина, обратная его электрическому сопротивлению R . В растворах электролитов носителями электрического тока являются ионы, перемещающиеся под действием электрического поля. Электропроводность водных растворов зависит от природы ионов, их концентрации в растворе, температуры и геометрических параметров электролитической ячейки: расстояния между электродами l , а также от площади поверхности электродов S (рис. 1).

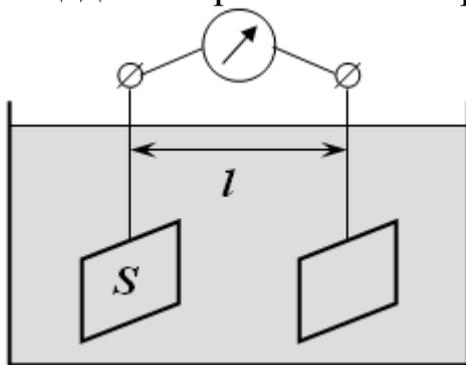


Рисунок 1. Схема электролитической ячейки.

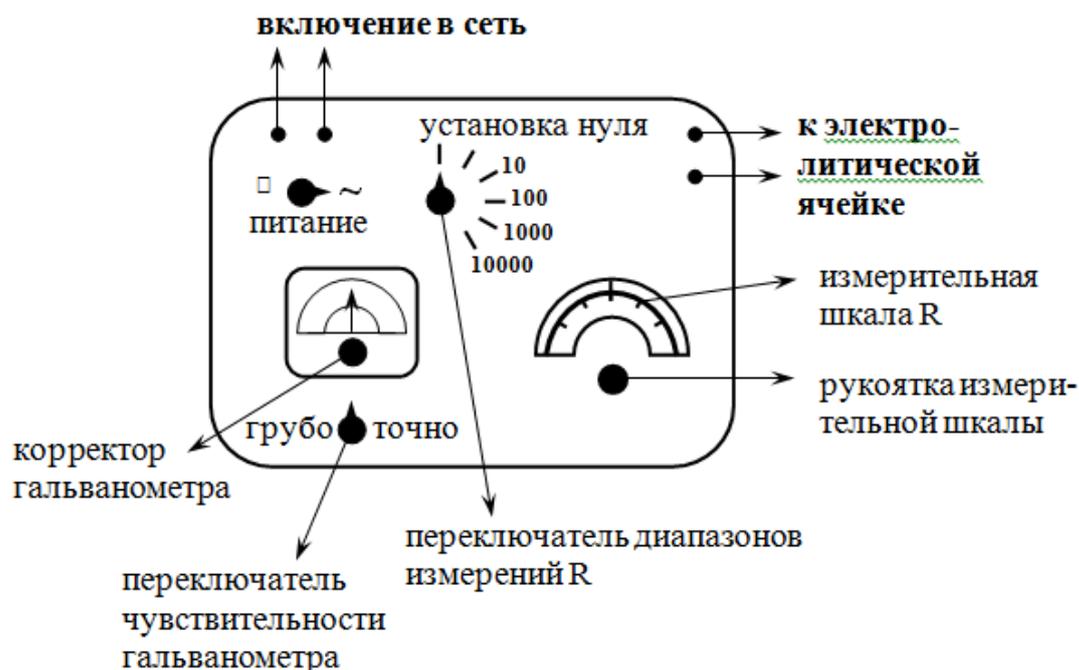
В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно **удельную электропроводность κ (каппа)** – величину, обратную удельному сопротивлению (т.е. величину, обратную электросопротивлению объема раствора между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м):

$$\kappa = \frac{l}{S \cdot R} = \frac{B}{R} \quad (1)$$

Удобно определить отношение l/S как константу электролитической ячейки (B), чтобы использовать это значение для дальнейших расчетов. Такое определение называют калибровкой ячейки и проводят при помощи раствора соли (чаще всего KCl), удельная электропроводность которого точно известна в широком температурном интервале.

Правила работы на кондуктометрической установке

1. Заполнить электролитическую ячейку исследуемым раствором до полного погружения электродов.
2. Переключатель питания прибора поставить в положение «~» и **подключить прибор к сети**, при включении должна загореться индикаторная лампочка.
3. Перед измерениями скомпенсировать силу тока в эталонной и измерительной частях реохорного моста Р-38. Для этого рукоятку переключателя диапазонов измерений поставить в положение «установка нуля», тумблер переключателя чувствительности гальванометра – в положение «точно» и вращением корректора гальванометра установить нулевое положение стрелки. Далее перевести переключатель чувствительности гальванометра в положение «грубо».
4. **Подобрать диапазон измеряемых сопротивлений** следующим образом: установить положение 0.3 на шкале рукояткой, а затем переключать диапазоны сопротивлений до тех пор, пока стрелка гальванометра не изменит положение с «больше» на «меньше» (с правого на левое), вернуться к предыдущему интервалу.
5. **Провести измерение**, для этого вращением рукоятки измерительной шкалы скомпенсировать силу тока в эталонной и измерительной частях реохорного моста Р-38, установив нулевое положение стрелки гальванометра сначала в положении – «грубо», а затем в положении – «точно».
6. **Провести отсчет значения сопротивления**, для этого цифру на измерительной шкале умножить на величину, указанную на переключателе диапазонов.
7. **После измерения поставить тумблер чувствительности гальванометра в вертикальное положение.**
8. Все дальнейшие определения проводить с тремя параллельными измерениями. Для расчетов использовать среднее значение сопротивления.



Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ, СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Задача работы: определить концентрационную зависимость удельной и молярной электропроводности растворов слабых электролитов и рассчитать по результатам эксперимента константы диссоциации.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1). Реохорный мост Р-38;
- 2). Измерительная электролитическая ячейка;
- 3). Мерные колбы объемом 50 мл;
- 4). Мерные пипетки;
- 5). Бюретка;
- 6). Растворы бензойной, уксусной, муравьиной кислот и гидроксида аммония;
- 7). 0.02М раствор хлорида калия;

Опыт 1. Измерение константы ячейки

Промывают дистиллированной водой ячейку, ополаскивают и заполняют ее 0.02М раствором хлорида калия и проводят 5 параллельных измерений сопротивления в соответствии с правилами рабо-

ты на кондуктометрической установке, рассчитывают среднее арифметическое значение сопротивления.

Константу ячейки (B) рассчитывают по формуле:

$$B = R_{KCl} \cdot \kappa_{KCl}, \quad (2)$$

где R_{KCl} – измеренное среднее сопротивление ячейки, Ом;

κ_{KCl} – удельная электропроводность 0.02М раствора хлорида калия при определенной температуре, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Значение удельной электропроводности κ для 0.02М раствора хлорида калия при различной температуре даны в таблице 1:

Таблица 1

t, °C	κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
15	0.002243
18	0.002397
20	0.002501
25	0.002765

Промежуточные значения следует найти интерполяцией.

Опыт 2. Определение константы диссоциации слабых электролитов. Исследование зависимости удельной и молярной электропроводности от концентрации раствора.

Степень диссоциации (α) – это отношение количества молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. В случае *сильных электролитов* в водном растворе все или почти все растворенные молекулы распадаются на ионы (то есть $\alpha \rightarrow 1$). Степень диссоциации сильного электролита, как правило, не зависит от концентрации. Для *слабых электролитов* – меньше половины растворенных молекул распадаются на ионы (то есть $\alpha < 0.5$). Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации.

Диссоциация слабого электролита характеризуется величиной **константы диссоциации**, представляющей собой константу равновесия, записанную для электролитического распада молекул. Константа диссоциации от концентрации раствора не зависит. Диссоциацию слабого электролита, например, уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, характеризует константа диссоциации:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

1. Для определения констант диссоциации слабых электролитов получают у преподавателя исследуемые растворы. Промывают дистиллированной водой ячейку, ополаскивают и заполняют ее раствором. Проводят 5 параллельных измерений сопротивления в соответствии с правилами работы на кондуктометрической установке, рассчитывают среднее арифметическое значение сопротивления. Для каждого электролита проводят вычисления по формулам:

1) удельная электропроводность раствора:

$$\kappa = \frac{B}{R}, \quad (3)$$

где B – константа ячейки, измеренная в опыте 1.

2) молярная электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (4)$$

где c – молярная концентрация раствора, моль/л.

3) степень диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (5)$$

где λ_{∞} – молярная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении. В таблице 2 приведены значения λ_{∞} для исследуемых слабых электролитов.

Таблица 2

Электролит	$\lambda_{\infty}, \text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Бензойная кислота	372
Уксусная кислота	350
Муравьиная кислота	362
Гидроксид аммония	234

4) константа диссоциации слабого электролита:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (6)$$

Полученные данные заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Электролит	$C,$ моль/л	$R,$ Ом	$\kappa,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda,$ $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	α	K

2. Для исследования концентрационной зависимости удельной и молярной электропроводностей получают у преподавателя исследуемый раствор электролита. Используя имеющуюся мерную посуду разбавляют исходный раствор в 2, 5, 10 и 20 раз; вычисляют концентрацию полученных растворов. Проводят 5 параллельных измерений сопротивления растворов и рассчитывают среднее арифметическое значение сопротивления. Вычисляют значение удельной и молярной электропроводности, как описано выше. Данные опытов записывают в таблицу 3.

Задание к работе

1. Постройте график зависимости удельной и молярной электропроводности от концентрации (пример зависимости показан на рис. 2).

2. Объясните характер концентрационных зависимостей. Как изменяется степень электролитической диссоциации при разбавлении?

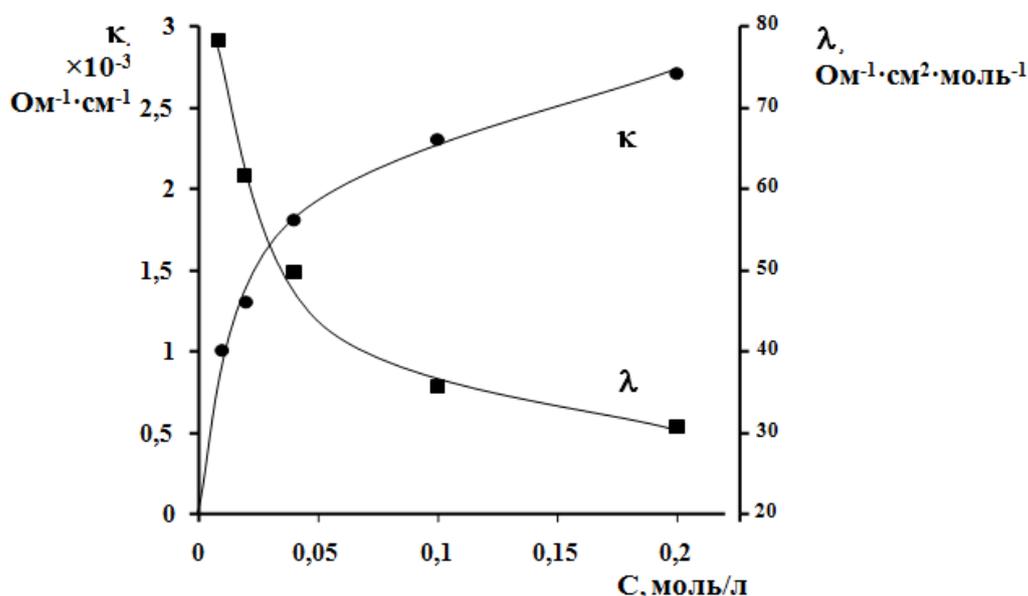


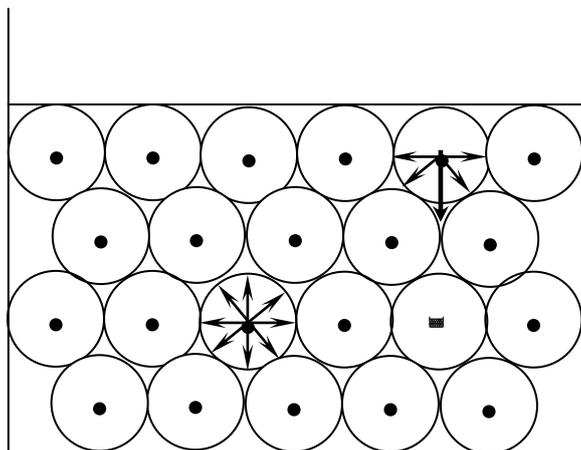
Рисунок 2. Зависимость удельной электропроводности (κ) и молярной электропроводности (λ) от концентрации электролита (C).

Контрольные вопросы по теме:

1. Удельная и молярная электропроводности. Какие факторы влияют на величину электропроводности растворов?
2. Как степень диссоциации электролита влияет на электропроводность раствора?
3. В чем отличие между концентрационными зависимостями электропроводности для сильных и для слабых электролитов?
4. Законы Кольрауша и Аррениуса.
5. Кондуктометрическое определение константы и степени диссоциации слабых электролитов.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностный слой жидкости по своим физико-химическим свойствам отличается от внутренних слоев. На каждую молекулу внутри жидкости равномерно действуют силы притяжения со стороны окружающих ее молекул, поэтому равнодействующая всех сил равна нулю.



На молекулы поверхностного слоя действуют силы притяжения только со стороны молекул, находящихся в нижней объемной части жидкости. В результате этого равнодействующая молекулярных сил уже не равна нулю и направлена вниз, т.е. поверхностные молекулы жидкости находятся под действием сил, стремящихся втянуть их внутрь раствора. Наличие у поверхностных молекул жидкости ненасыщенных молекулярных сил взаимодействия способствует появлению у поверхностного слоя **избыточной поверхностной энергии**.

Поверхностная энергия (E_S) прямо пропорциональна площади поверхности (S):

$$E_S = \sigma \cdot S, \quad (1)$$

где коэффициент пропорциональности σ (греческая буква “сигма”) – называют поверхностным натяжением.

Таким образом, **поверхностное натяжение** – это поверхностная энергия единицы площади поверхности. В единицах СИ размерность поверхностного натяжения:

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Для чистых жидкостей поверхностное натяжение зависит от химической природы жидкости и температуры, а для растворов – от природы растворителя, температуры, а также от природы и концентрации растворенного вещества.

Растворенные вещества влияют на величину поверхностного натяжения растворителя. Одни из них значительно понижают поверхностное натяжение и называются **поверхностно-активными**. К ним относят некоторые органические вещества – спирты, жирные кислоты, амины, белки, мыла, детергенты. Другие вещества увеличивают или не изменяют поверхностное натяжение, они называются **поверхностно-инактивными**. К данному типу веществ относят неорганические электролиты – кислоты, щелочи и соли.

Лабораторная работа № 5

СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Задачи работы: ознакомиться со сталагмометрическим методом определения поверхностного натяжения на границе воздух/водный раствор и установить зависимость поверхностного натяжения от химической природы и концентрации растворов.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1) сталагмометр;
- 2) 2 химических стакана объемом 100 мл;
- 3) резиновая груша.
- 4) дистиллированная вода;
- 5) насыщенный раствор хлорида натрия;
- 6) 0.5М раствор серной кислоты;
- 7) растворы этанола, изопропанола, бутанола-1, пентанола-1;
- 8) растворы алкиларилсульфоната натрия различной концентрации.

Методика эксперимента

На рисунке 1 представлена установка для определения поверхностного натяжения. Для измерения поверхностного натяжения сталагмометр вертикально закрепляют в штативе (1) и присоединяют к нему грушу (2). В стаканчик (3) наливают исследуемый раствор. Нажав рукой на грушу и поместив нижний конец сталагмометра (4) в стаканчик, набирают раствор в сталагмометр выше верхней метки (5) (при этом нижний конец сталагмометра должен оставаться в растворе). Затем нажимают рукой на грушу, и уровень раствора в сталагмо-

метре начнет понижаться. Далее опускают стаканчик с раствором и начинают считать капли, образующиеся на конце капилляра (6) сталагмометра. Истечение жидкости необходимо регулировать нажатием груши так, чтобы скорость вытекания составляла примерно одну каплю в секунду. Счет капель заканчивают, когда он достигает нижней метки (7).

Сначала определяют число капель дистиллированной воды n_0 . Затем определяют число капель исследуемых растворов n по указанию преподавателя. Опыты с каждой жидкостью повторяют три раза и вычисляют среднее число капель. При смене растворов сталагмометр промывают водой и ополаскивают очередным исследуемым раствором. Полученные результаты записывают в таблицу 1.

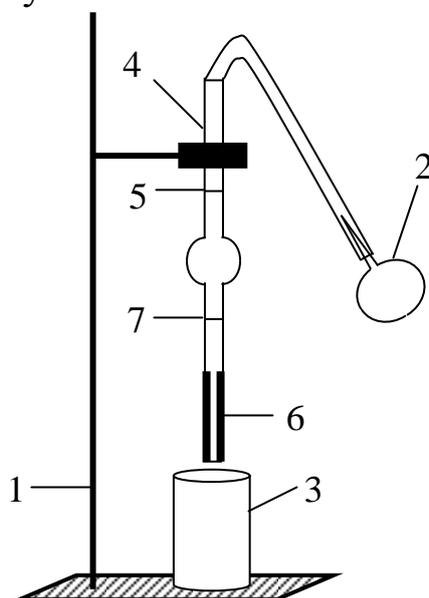


Рисунок 1. Установка для определения поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение (σ) на границе раздела воздух/раствор вычисляют по уравнению:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot n_0 \cdot d}{n \cdot d_0}, \quad (2)$$

где n – число капель исследуемых растворов;

d – плотность растворов спиртов и алкиларилсульфоната натрия можно принять равной 1 г/см^3 . Плотность раствора хлорида натрия 1.2 г/см^3 ;

σ_0 – поверхностное натяжение воды, равное 72.6 мН/м при 20°C ;

d_0 – плотность воды, равная 1 г/см^3 ;

n_0 – число капель воды.

Результаты расчетов записывают в таблицу 1.

Таблица 1.

Раствор	Концентрация	Число капель (n_0, n)				σ , Дж/м ²
		1	2	3	Среднее	
Вода	–					72.6
NaCl	2.0M					
C ₂ H ₅ OH	0.5M					
C ₄ H ₉ OH	0.25M					
C ₄ H ₉ OH	0.5M					
C ₄ H ₉ OH	0.75M					
C ₄ H ₉ OH	1.0M					
C ₅ H ₁₁ OH	0.25M					
C ₅ H ₁₁ OH	0.5M					
C ₅ H ₁₁ OH	0.75M					
C ₅ H ₁₁ OH	1.0M					

Задание к работе

1. Сделайте вывод о том, какие из рассматриваемых веществ относятся к поверхностно-активным, а какие – к поверхностно-инактивным.

2. Постройте графики зависимости:

а) поверхностного натяжения от концентрации растворов;

б) поверхностного натяжения от числа атомов углерода в радикале для растворов спиртов с концентрацией 0.5M.

3. Сделайте вывод о влиянии концентрации растворов и длины углеводородного радикала спиртов на величину поверхностного натяжения.

Контрольные вопросы по теме:

1. Что такое поверхностная энергия и поверхностное натяжение?

2. Какие факторы влияют на величину поверхностного натяжения жидкостей?

3. Сорбция на границе жидкость – газ. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

4. Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения жидкостей.

СОРБЦИЯ

Сорбция – это поглощение каким-либо веществом других веществ. Явление, обратное сорбции называется **десорбцией**. Вещество, которое поглощает, называется **сорбентом**, вещество, которое поглощается, называется **сорбатом**. Если поглощение идет только на поверхности сорбента, то процесс называют **адсорбцией**, если вещество поглощается всем объемом сорбента, то это явление называется **абсорбцией**. Газообразное или растворенное вещество, концентрирующееся на поверхности другого вещества называют **адсорбатом** (адсорбтивом), а вещество, поверхность которого поглощает другое вещество – **адсорбентом**.

Различают два вида сорбции:

а) **физическую сорбцию (физисорбцию)**, при которой между частицами сорбата и сорбента возникают слабые электростатические силы взаимодействия без изменения их химической природы. Этот процесс является обратимым.

б) **химическую сорбцию (хемосорбцию)**, при которой между частицами сорбата и сорбента протекает химическая реакция, что приводит к изменению химической природы этих веществ. Химическая сорбция – частично необратимый процесс.

Способность сорбента накапливать на своей поверхности определенное количество сорбата характеризуется величиной **удельной сорбции (Γ)** – это количество сорбированного вещества, поглощенного единицей поверхности или массы адсорбента. Ее единицы измерения:

$$[\Gamma] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \text{ или } \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

Величина удельной сорбции зависит от химической природы сорбата и сорбента, давления или концентрации сорбата и температуры. Закономерность протекания процесса сорбции характеризуются **изотермой сорбции**, то есть зависимостью удельной сорбции от давления или концентрации сорбата при постоянной температуре.

Лабораторная работа № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПОЧВОЙ

Задачи работы: установить зависимость сорбции уксусной кислоты на образцах почв от концентрации раствора и построить изотерму сорбции.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1) конические колбы объемом 250 мл (10 шт.);
- 2) стеклянные воронки (5 шт.);
- 3) бумажные фильтры;
- 3) мерная посуда: пипетки, бюретка объемом 25 мл;
- 4) титровальные колбы объемом 100 мл (3 шт.);
- 5) технические весы;
- 6) образцы почв;
- 7) растворы уксусной кислоты с приблизительной концентрацией 0.0125, 0.025, 0.05, 0.10 и 0.20 моль/л;
- 8) раствор гидроксида натрия с концентрацией 0.1 моль/л;
- 9) раствор фенолфталеина.

Методика эксперимента

На технических весах взвешивают 5 навесок почвы из образца, данного преподавателем. Навески помещают в 5 отдельных колб объемом 250 мл и приливают по 50-100 мл **исходных** растворов уксусной кислоты:

- в 1 колбу – 0.0125М раствор CH_3COOH ;
- во 2 колбу – 0.025М раствор CH_3COOH ;
- в 3 колбу – 0.050М раствор CH_3COOH ;
- в 4 колбу – 0.10М раствор CH_3COOH ;
- в 5 колбу – 0.20М раствор CH_3COOH .

Колбы с почвой и раствором кислоты встряхивают в течение 10 минут для установления сорбционного равновесия. При этом часть кислоты из раствора поглощается почвой. Затем растворы отфильтровывают в отдельные колбы. В результате получают так называемые **равновесные** растворы.

После этого определяют аналитическую концентрацию уксусной кислоты в **исходных** растворах (в склянках) и **равновесных** растворах (в фильтрате). Для этого отбирают мерной пипеткой 10 мл

анализируемого раствора, переносят в колбу для титрования и после добавления 1-2 капель раствора фенолфталеина оттитровывают 0.1М раствором гидроксида натрия до появления устойчивого розового окрашивания. Объем титранта определяют с точностью до 0.05 мл. Для каждого раствора титрование повторяют до получения 3-х сходящихся результатов. Полученные данные записывают в таблицу 1, рассчитывают средний объем титранта, пошедшего на титрование.

Таблица 1.

№ колбы	Объем титранта, затраченного на титрование растворов V, мл								$\Delta V = \bar{V}_1 - \bar{V}_2$
	Исходные растворы V_1				Равновесные растворы V_2				
	1	2	3	\bar{V}_1	1	2	3	\bar{V}_2	
1									
2									
3									
4									
5									

\bar{V}_1 – среднее значение объема титранта для исходных растворов, мл;

\bar{V}_2 – среднее значение объема титранта для равновесных растворов, мл.

При контакте уксусной кислоты с почвой происходит ее адсорбция на поверхности почвенных частиц. В результате концентрация кислоты в равновесном растворе оказывается меньше, чем в исходном. Количество кислоты, сорбированное 1 г почвы, т.е. удельную адсорбцию (Γ) вычисляют по формуле:

$$\Gamma = \frac{\Delta V \cdot C_{щ} \cdot V_{исх}}{m \cdot V_{ал}}, \quad (1)$$

где $C_{щ}$ – молярная концентрация щелочи (0.1 моль/л);

$V_{исх}$ – исходный объем исследуемого раствора уксусной кислоты, взаимодействовавший с почвой, л;

m – масса навески почвы, кг;

$V_{ал}$ – объем аликвоты исследуемого раствора (10 мл).

Для определения характера адсорбции необходимо построить изотерму сорбции – зависимость величины удельной адсорбции от концентрации равновесного раствора. Равновесная концентрация ук-

сусной кислоты C_K (моль/л) определяется по содержанию ее в фильтрате и вычисляется по формуле:

$$C_K = \frac{C_{щ} \cdot \bar{V}_2}{V_{ал}}, \quad (2)$$

где $C_{щ}$ – молярная концентрация щелочи (0.1 моль/л);

\bar{V}_2 – средний объем щелочи, пошедший на титрование равновесного раствора, мл;

$V_{ал}$ – объем аликвоты исследуемого раствора (10 мл).

Вычисленные значения удельной сорбции и равновесной концентрации раствора записывают в таблицу 2.

Таблица 2.

№ колбы	Равновесная концентрация кислоты C_K , моль/л	Удельная сорбция Γ , моль/кг
1		
2		
3		
4		
5		

Задание к работе

1. Постройте изотерму сорбции как зависимость удельной сорбции от концентрации равновесного раствора.

2. Сделайте вывод о характере изотермы, влиянии концентрации раствора на удельную сорбцию, степень насыщения сорбента, степень химического сродства почвенного образца и кислоты.

Контрольные вопросы по теме:

1. Сорбция и ее виды.
2. Что такое адсорбция? Виды изотерм адсорбции.
3. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
4. В чем отличие ленгмюровской адсорбции от адсорбции по теории Фрейндлиха и полимолекулярной адсорбции? Теория Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ).
5. Ионный обмен.

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Коллоидные растворы представляют собой системы, содержащие очень мелкие частицы, диаметром от 1 до 100 нанометров (10^{-9} – 10^{-7} м). Эти частицы называют коллоидными или наночастицами. Несмотря на малые размеры, каждая коллоидная частица состоит из большого количества молекул (мельчайших частиц данного вещества). Устойчивость коллоидных частиц в растворе определяется наличием на их поверхности защитного сорбционного слоя. Разрушение защитного слоя может быть вызвано различными факторами, например, добавлением солей. В этом случае происходит **коагуляция** коллоидного раствора – слипание, укрупнение частиц, которое может наблюдаться в виде помутнения раствора. Наименьшая концентрация соли, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора, называется **порогом коагуляции**.

Если коллоидные частицы способны двигаться независимо друг от друга, то раствор имеет название *золь*. В том случае, если мелкие частицы образуют единую структуру, система имеет название *гель*. Гель представляет собой промежуточную форму между жидким и твердым агрегатными состояниями.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), как правило, являются истинными (молекулярными) растворами. Это означает, что мельчайшие частицы данного вещества (молекулы) способны двигаться независимо друг от друга. Однако по многим своим свойствам растворы ВМС приближаются к коллоидным растворам, так как всего одна молекула полимера может иметь размер, сравнимый с размером коллоидной частицы (от 1 до 100 нанометров), состоящей из тысяч маленьких молекул.

Лабораторная работа № 7

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

Задача работы: ознакомиться с методами получения и некоторыми свойствами зольей, эмульсий и растворов ВМС.

Необходимые оборудование и реактивы:

- 1) пробирки объемом 20 мл (10 шт.);
- 2) штатив и держатель для пробирок;

- 3) мерная посуда: бюретки объемом 25 мл (3 шт.), мерные пипетки объемом 10 мл (2 шт.), пипетки градуированные объемом 10 мл (2 шт.), мерный цилиндр объемом 100 мл;
- 4) конические колбы объемом 250-300 мл (2 шт.);
- 5) стаканчики объемом 50 мл (4 шт.);
- 6) стеклянная воронка;
- 7) бумажные фильтры;
- 8) технические весы;
- 9) асбестированная металлическая сетка с треножником;
- 10) насыщенный раствор серы в спирте;
- 11) 0,2 % раствор хлорида железа (+3);
- 12) 0.1 М раствор гидроксида натрия;
- 13) образцы почвы;
- 14) растительное масло;
- 15) желатин, крахмал;
- 16) золь гидроксида железа (+3);
- 17) растворы электролитов: 2.0М раствор хлорида натрия, 0.005М раствор сульфата натрия, 0.0003М раствор гексацианоферрата (+3) калия, насыщенный раствор сульфата аммония.

I. Получение золь, эмульсий и растворов ВМС

Опыт 1. Получение растворов желатина и крахмала

В сухую высокую пробирку насыпают порошок желатина до высоты примерно 1 см и отмечают высоту желатина маркером или специальной ручкой. Заливают дистиллированной водой до высоты примерно 5 см и перемешивают.

Повторяют опыт в другой пробирке, добавив воду к крахмалу в тех же пропорциях.

Периодически (каждые 10-15 минут) содержимое пробирок перемешивают стеклянными палочками. Примерно через 1 час после начала опыта измеряют высоту набухших полимеров и делают вывод об изменении объема твердой фазы в обеих пробирках.

Перемешивая содержимое пробирок, осторожно нагревают их в слабом пламени горелки, отмечая соответствующее изменение объема твердой фазы, вплоть до полного растворения полимеров. Полученные растворы охлаждают, помещая пробирки в колбы с холодной водой, и сохраняют для следующих опытов. Через некоторое время

(1-2 часа) наблюдают образование геля. Делают вывод об особенностях агрегатного состояния геля.

Задание: объяснить механизм растворения высокомолекулярных соединений.

Опыт 2. Получение гидрозоля серы методом конденсации

В пробирку наливают дистиллированную воду (до уровня 2-3 см). Добавляют по каплям раствор серы в спирте, перемешивая раствор, до слабого помутнения. Исследуют оптические свойства полученной дисперсной системы в отраженном свете и в проходящем свете.

Задание: объяснить механизм образования золя, сделать вывод о влиянии длины волны света на его рассеивание.

Опыт 3. Получение золя гидроксида железа реакцией гидролиза

В пробирку добавляют раствор хлорида железа (+3) и нагревают на газовой горелке до кипения. Образуется красно-бурый прозрачный золь, который при охлаждении немного бледнеет ввиду обратимости реакции гидролиза.

Задание: написать уравнение реакции гидролиза хлорида железа (+3) и объяснить механизм образования золя гидроксида железа.

Опыт 4. Получение золя почвенных частиц методом пептизации

В колбу помещают навеску почвы массой приблизительно 5 г, заливают 50 мл дистиллированной воды и взбалтывают. После оседания почвы раствор отфильтровывают в пробирку.

Вторую навеску почвы массой приблизительно 5 г помещают в термостойкую колбу, заливают 50 мл 0.1М раствора гидроксида натрия и кипятят в течение 3-5 минут на металлической сетке над газовой горелкой. Затем раствор охлаждают и отфильтровывают в пробирку. Сравнивают окраску двух фильтратов.

Задание:

- 1) по виду фильтрата в первой пробирке сделать вывод о наличии в нем коллоидных частиц;
- 2) по интенсивности окраски второго фильтрата сделать вывод о количестве почвенных коллоидов в образце.

Опыт 5. Получение эмульсии растительного масла методом диспергирования

В две пробирки наливают приблизительно по 10 мл дистиллированной воды. Затем в каждую пробирку добавляют приблизительно 1 мл растительного масла (слой толщиной примерно 1 см). В одну из пробирок добавляют небольшое количество (примерно 0.5 - 1 мл жидкого мыла или моющей смеси). После этого обе пробирки сильно взбалтывают. В пробирке, содержащей моющее средство, образуется устойчивая эмульсия. В другой пробирке наблюдают быстрое расслаивание смеси.

Задание: объяснить механизм образования эмульсии масла в воде.

II. Свойства зелей и растворов ВМС

Опыт 6. Коагуляция золя гидроксида железа (+3)

В 2 чистых стаканчика отмеряют с помощью мерного цилиндра по 10 мл золя гидроксида железа. Один из стаканчиков с золем оставляют для сравнения, а в другой из бюретки по каплям при тщательном перемешивании добавляют электролит (хлорид натрия) до начала коагуляции, признаком которой является помутнение золя во всем объеме.

После выполнения опыта в чистый стаканчик наливают 10 мл золя гидроксида железа и повторяют опыт с другим электролитом. Всего следует сделать 3 опыта. Объемы титрантов определяют с точностью до 0.1 мл. Результаты записывают в таблицу:

Показатели	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₃ [Fe(CN) ₆]
Объем электролита $V_{Э}$, мл			
Порог коагуляции, γ			
Отношение порогов коагуляции			

Пороги коагуляции выражают в миллимолях электролита, необходимого для коагуляции 1 л золя и вычисляют по уравнению:

$$\gamma = \frac{C_{\text{Э}} \cdot V_{\text{Э}}}{V_{\text{Э}} + V_{\text{З}}} \cdot 1000,$$

где $C_{\text{Э}}$ – концентрация электролита, моль/л, $V_{\text{З}}$ – объем титруемого золя, мл.

Найденные значения порогов коагуляции делят на наименьшее из них и полученные величины заносят в таблицу.

Задание:

- 1) по знаку заряда иона-коагулятора определить знак заряда гранул (частиц) золя гидроксида железа;
- 2) определить, соответствуют ли полученные результаты правилу Шульце - Гарди.

Опыт 7. Защитное действие ВМС при коагуляции золей электролитами

В стаканчик с помощью мерного цилиндра наливают 10 мл золя гидроксида железа (+3) и добавляют несколько капель раствора желатина (опыт 1). В том случае, если раствор желатина превратился в гель, следует его предварительно нагреть до возвращения в жидкое состояние. Содержимое стаканчика перемешивают. При перемешивании по каплям из бюретки добавляют 0.005 М раствор сульфата натрия до начала коагуляции.

Повторяют опыт, добавив к золю гидроксида железа (+3) несколько капель раствора крахмала.

Сравнивают результаты опыта 6 с результатами опыта 7 и делают вывод о влиянии растворенного полимера на устойчивость коллоидных частиц.

Задание: объяснить защитное действие ВМС.

Опыт 8. Высаливание растворов ВМС

В пробирку с раствором желатина (опыт 1) добавляют насыщенный раствор сульфата аммония до выпадения хлопьев белка. Разбавляют смесь водой и наблюдают растворение белка вследствие обратимости процесса.

Задание: объяснить механизм высаливания ВМС.

Контрольные вопросы по теме:

1. Дисперсные системы и их классификация.
2. Способы получения различных дисперсных систем.
3. Особенности свойств коллоидных растворов. Мицеллярная теория строения коллоидных систем.
4. Что такое коагуляция и пептизация? Факторы, вызывающие коагуляцию.
5. Особенности свойств растворов ВМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кругляков П.М.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2007.
2. *Ипполитов Е.Г. и др.* Физическая химия. – М.: Академия, 2005.
3. *Сумм Б.Д.* Основы коллоидной химии. – М.: Академия, 2007.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМОХИМИЯ	3
Лабораторная работа №1	5
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.....	7
Лабораторная работа №2	8
ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	13
Лабораторная работа № 3	17
КОНДУКТОМЕТРИЯ.....	21
Лабораторная работа № 4	23
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	27
Лабораторная работа № 5	28
СОРБЦИЯ.....	31
Лабораторная работа № 6	32
КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ	35
Лабораторная работа № 7	35
Литература	40
Содержание.....	41