

Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан

Андижанский государственный университет

Кафедра общей химии

Д. Умарова

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**к лабораторным занятиям по курсу
"ХИМИЯ"**

(физическая и коллоидная химия)

для студентов образовательного направления 5140100 -
«Биология»

Андижан 2014

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по химии должен способствовать прочному усвоению студентами основных разделов курса. Кроме того, в процессе прохождения практикума студенты совершенствуют навыки пользования аппаратурой и приборами, обработки результатов физико-химического эксперимента с помощью аналитических и графических методов, оформления экспериментальных данных в виде наглядных цифровых и графических материалов.

В данные методические указания включены описания некоторых лабораторных работ, выполняемых студентами биологами по курсу "Физическая и коллоидная химия".

При выполнении лабораторных работ студенты обязаны строго соблюдать правила техники безопасности. Студенты, нарушающие правила техники безопасности, могут быть отстранены от выполнения лабораторных работ.

Работа 1. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

1.1 Основные понятия.

Первый закон термодинамики - формулировки и аналитическое выражение. Внутренняя энергия системы. Внутренняя энергия как функция состояния. Работа расширения идеального газа в основных термодинамических процессах. Энтальпия. Термохимия. Тепловые эффекты химических процессов. Теплоты образования и сгорания веществ. Теплота растворения. Закон Гесса и его следствия.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (закон Кирхгоффа). Принцип калориметрических измерений.

Устройство калориметра. Определение постоянной калориметра по стандартному веществу. Методика определения теплоты растворения.

1.2 Описание работы

В качестве калориметра применяется сосуд Дьюара, в который вставлена широкая пробирка, закрытая пробкой с отверстиями для термометра и мешалки. В основе определения тепловых эффектов калориметрическим методом лежит уравнение (1.1):

$$\Delta H = K * \Delta t \quad (1.1)$$

Здесь ΔH - суммарный тепловой эффект проводимого в калориметре процесса; Δt - изменение температуры в результате процесса; K - теплоёмкость калориметрической системы (постоянная калориметра).

1.2.1 Определение теплоёмкости калориметрической системы

Теплоёмкость калориметрической системы (постоянную калориметра) определяют, проводя в калориметре процесс, тепловой эффект которого точно известен. В нашем случае в качестве эталона используется химически чистый хлорид калия, зависимость удельной теплоты растворения которого от температуры в интервале 10 - 30 °С имеет следующий вид: $\Delta H = 79.9 - 0.924 t$, кал/г (здесь t - средняя температура опыта $t_{cp} = Y_2(t_1 + t_2)$, °С).

На аналитических весах отвешивают приблизительно 2.5 г растертого в ступке хлорида калия. В реакционную пробирку наливают с помощью бюретки 100 мл дистиллированной воды (зависимостью плотности воды от температуры можно пренебречь). Вставив в пробирку пробку с мешалкой и термометром, помещают её в сосуд Дьюара и выжидают около 10 мин для уравнивания температуры всех частей калориметра.

Включив секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой, в течении четырех минут каждые 30 с фиксируют температуру воды (температура может оставаться постоянной либо равномерно изменяться в зависимости от соотношения температур калориметра и окружающей среды). После этого, не выключая секундомер, быстро вносят в реакционную пробирку навеску хлорида калия и интенсивно перемешивают содержимое для полного растворения соли. Через 2 мин после внесения КС1 (с момента времени $t = 6$ мин) вновь начинают производить снятие показаний термометра каждые 30 с ещё в течение 4 мин.

Для расчета изменения температуры в процессе растворения КС1 строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рис.1.1).

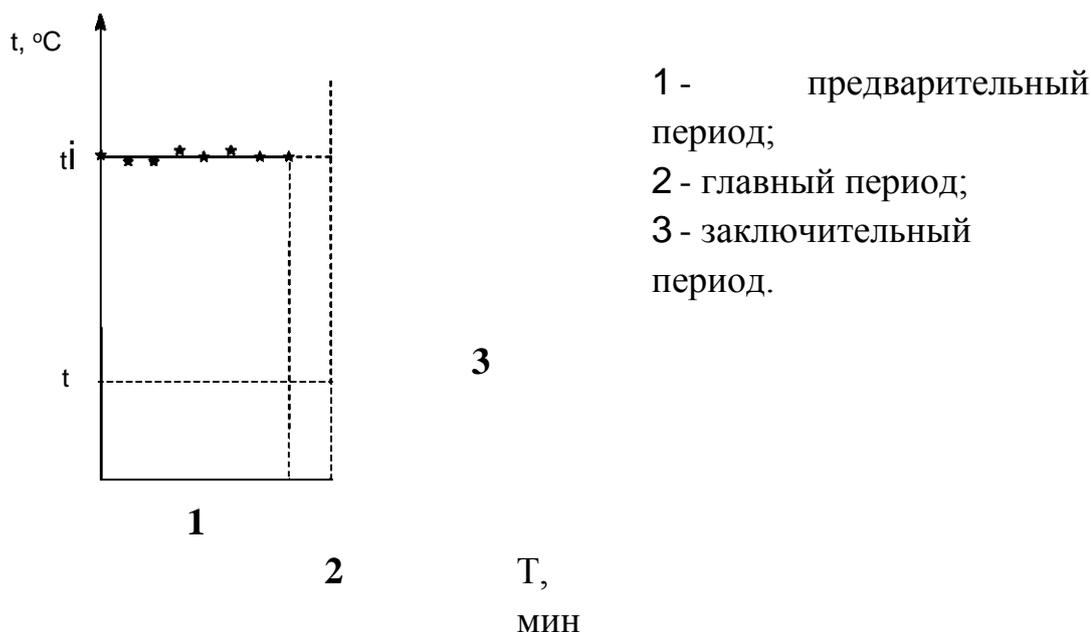


Рисунок 1.1. Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе.

Проведя прямые линии через экспериментальные точки, полученные для предварительного и заключительного периодов, экстраполируют их на середину главного периода ($\tau = 5$ мин). Расстояние между точками пересечения $\Delta t = t_2 - t_1$ будет равно изменению температуры в процессе растворения хлорида калия.

Найденные величины подставляются в формулу (1.2):

$$K = \frac{AHm}{At}, \text{ кал/град} \quad (1.2)$$

Здесь AH - удельная теплота растворения КС1 при температуре $t_{cp} = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$, кал/г; At - изменение температуры, °С; m - масса навески хлорида калия, г.

Полученное значение постоянной калориметра студент сообщает преподавателю или лаборанту и, если определение выполнено правильно, получает задание для второй части работы .

1.2.2 Определение удельной теплоты растворения соли.

Для определения удельной теплоты растворения неизвестной соли, полученной у лаборанта, проводится опыт, аналогичный описанному выше, только вместо КС1 берется навеска неизвестной соли массой 2.5 г, которую растворяют в 100 мл воды. Изменение температуры Δt в ходе процесса растворения определяется графически, постоянная калориметра K определена в предыдущем опыте. По формуле (3) вычисляют величину удельной теплоты растворения неизвестной соли при средней температуре опыта:

$$\Delta H = \frac{K \Delta t}{m}, \text{ кал/г} \quad (3)$$

Здесь ΔH - удельная теплота растворения неизвестной соли; Δt - изменение температуры, °С; m - масса навески неизвестной соли, г.

Полученное значение ΔH соли сравнивают с табличной величиной удельной теплоты растворения при средней температуре опыта и находят по формуле (4) относительную ошибку определения удельной теплоты растворения (ΔH):

$$\Delta H) = 100 \frac{\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{теор}}}{\Delta H_{\text{теор}}}, \% \quad (4)$$

Здесь $\Delta H_{\text{эксп}}$ и $\Delta H_{\text{табл}}$ - экспериментально найденная и табличная величины удельной теплоты растворения соли соответственно.

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ЭТИЛАЦЕТАТА

2.1 Основные понятия.

Скорость химической реакции. Основной постулат химической кинетики. Константа скорости химической реакции. Кинетическое уравнение. Молекулярность и порядок реакции. Односторонние реакции нулевого, первого и второго порядков. Период полупревращения. Элементарные моно-, би- и тримолекулярные реакции. Понятие о сложных реакциях (последовательные, параллельные, цепные).

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Основы теории активных столкновений. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Определение энергии активации из экспериментальных данных. Понятие о теории активного комплекса.

2.2 Описание работы

Гидролиз этилацетата протекает следующим образом:



В нашем случае реакция проводится в присутствии соляной кислоты, что значительно увеличивает скорость реакции. По мере протекания реакции гидролиза концентрация ионов водорода в реакционной смеси увеличивается; скорость реакции определяют, оттитровывая пробы через некоторые промежутки времени.

В две чистые сухие колбы емкостью 100 мл наливают по 50 мл 0.2 М раствора соляной кислоты; колбы помещают в термостаты с указанной преподавателем температурой. После того, как растворы примут температуру термостата (через 10-15 минут), к ним приливают по 5 мл этилацетата и, перемешав содержимое колбы, немедленно отбирают пипеткой пробу объемом 2 мл; момент отбора первой пробы считают началом реакции.

Взятую пробу выливают в колбу с 40 - 50 мл предварительно охлажденной дистиллированной воды (t от 0 до 2 °С) для торможения реакции и титруют 0.05 н. раствором NaOH с фенолфталеином до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Следующие пробы отбирают через 15, 30, 45, 60 и 75 минут после начала реакции.

Титрование первой пробы позволяет определить концентрацию соляной кислоты в реакционной смеси. Для определения исходной концентрации этилацетата необходимо оттитровать пробу, взятую после окончания реакции. Для ускорения реакции гидролиза эфира одну из колб после отбора последней пробы нагревают с обратным холодильником на водяной бане при температуре 70 - 80 °С в течении 30 минут и, охладив раствор, титруют пробу объемом 2 мл.

Константы скорости для каждого момента времени вычисляют по формуле (2.1) и затем находят среднее значение:

$$k = \frac{1,1 \cdot V_{\text{про}} - V_{\text{оо}}}{V_1 \cdot t - V_0 \cdot t} \quad (2.1)$$

Здесь t - время от начала реакции, мин;

$V_{\text{оо}}$ - объем NaOH, пошедший на титрование последней пробы, мл;

V_1 - объем NaOH, пошедший на титрование первой пробы, мл;

v_t - объем NaOH, пошедший на титрование пробы, взятой в момент времени t .

Аналогичные вычисления производят для каждой температуры. Полученные результаты заносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Номер пробы	Время отбора пробы	Время от начала реакции t , мин	b_t , мл	$\ln(V_{\infty} - v_t)$	k

Среднее значение константы скорости может быть найдено графически. Для этого преобразуем уравнение (2.1) следующим образом:

$$\ln(b_{\infty} - b_t) = -kt + \ln(b_{\infty}) \quad (2.2)$$

Нанеся экспериментальные точки на график в координатах время t (ось абсцисс) - $\ln(b_{\infty} - b_t)$ (ось ординат), получаем прямую, не проходящую через начало координат (рис.2.1). Тангенс угла наклона прямой к оси времени численно равен константе скорости реакции.

$$k = - \frac{\Delta y}{\Delta x} = \text{tg } \alpha \quad (2.2)$$

Тангенс угла α рассчитывают как отношение длины противолежащего катета [BC] к длине прилежащего [BA] в прямоугольном треугольнике ABC (длины катетов берутся в единицах масштаба осей координат).

Определив константы скорости реакции при двух температурах, по формулам (2.4) и (2.5) рассчитывают температурный коэффициент скорости химической реакции γ и энергию активации:

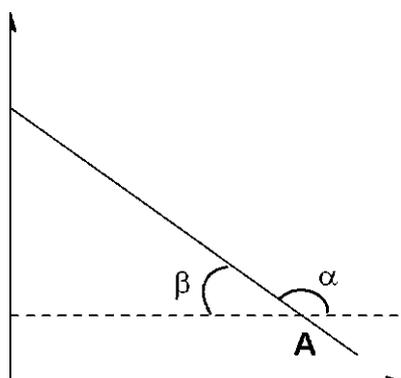


Рисунок 2.1 Графическое определение константы скорости.

$$\ln(b_0 - bt)$$

C

B

t

$$y = T_2 - v k_2 - nk; \quad (2.4)$$

$$E_A = T_2 \ln k_2 - \frac{D}{T_1} k_1, \text{ Дж/моль} \quad (2.5)$$

Здесь k_1 и k_2 - константы скорости при температурах T_1 и T_2 соответственно; R - универсальная газовая постоянная.

Работа 3. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

3.1 Основные понятия.

Возникновение потенциала на границе электрод-раствор. Двойной электрический слой, его строение. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартные электродные потенциалы. Гальванический элемент. Электродвижущая сила гальванического элемента. Химические и концентрационные гальванические элементы. Диффузионный потенциал. Электроды 1-го и 2-го рода, окислительно-восстановительные электроды. Измерение ЭДС. Электроды сравнения и определение электродных потенциалов.

3.2 Описание работы

Для определения ЭДС гальванических элементов компенсационным методом используется потенциометр Р-37. Прежде чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с приведенной ниже инструкцией по работе с потенциометром.

1. К соответствующим клеммам потенциометра подключают вспомогательную батарею, гальванометр, нормальный и испытуемый элементы.

2. Устанавливают рабочий ток потенциометра. Для этого по уравнению (3.1)

вычисляют ЭДС нормального элемента E при температуре опыта t ($^{\circ}\text{C}$) и выставляют это значение на температурных декадах потенциометра:

$$E = 1.0183 - 4.06 \cdot 10^{-5}(t - 20), \text{ В} \quad (3.1)$$

Переключатель режимов потенциометра ставят в положение 1_A и, включая на короткое время гальванометр нажатием кнопки "измерение", поворотом ручек регулировки тока добиваются компенсации нормального элемента (при включении гальванометра стрелка не должна отклоняться). Затем ставят переключатель в положение 1_B и повторяют те же операции.

3. Для измерения ЭДС испытуемого элемента переключатель режимов ставят в положение X_1 и, включая гальванометр, добиваются компенсации поворотом ручек декад; после того, как стрелка гальванометра при включении его В цепь перестанет отклоняться, считывают значение ЭДС элемента из окошечек декад.

3.2.1 Определение ЭДС гальванического элемента Якоби-Даниэля

Элемент Якоби-Даниэля состоит из медной пластинки, опущенной в раствор сульфата меди, и цинковой пластинки, опущенной в раствор сульфата цинка. Медную пластинку перед погружением в раствор тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и электролитически покрывают слоем меди. Цинковый электрод амальгамируют, погружая его на несколько секунд в раствор нитрата ртути; выделившуюся капельку ртути растирают по поверхности электрода фильтровальной бумагой.

В два стакана наливают растворы $\text{Si}\text{ЭО}_4$ и $7\text{п}\text{ЭО}_4$ (концентрация задается преподавателем), соединяют полуэлементы при помощи электролитического ключа (полоска фильтровальной бумаги, смоченная раствором хлорида калия) и полученный гальванический элемент включают в измерительную схему.

По уравнению Нернста (3.2) рассчитывают теоретическое значение ЭДС элемента $E_{\text{теор}}$, сопоставляют его с найденным $E_{\text{эсп}}$.

$$E_{\text{теор}} = \phi^{\circ}_{\text{Си}} - ({}^{\circ}\text{Zn} + 0.029 \lg^{[C,U]2+} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Si}^{2+}]}) \quad (3.2)$$

Здесь $(\varphi)^\circ_{\text{Cu}}$ и $\varphi^\circ_{\text{Zn}}$ - стандартные электродные потенциалы меди и цинка, В; $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Zn}^{2+}]$ - концентрации ионов меди и цинка, моль/л.

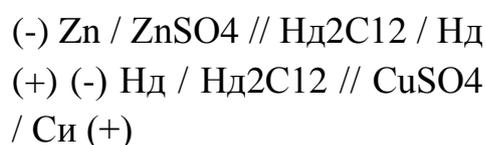
По уравнению (3.3) вычисляют относительную ошибку опыта r ; полученные данные оформляют в таблицу.

$$r = \frac{E_{\text{теор}} - E_{\text{эксп}}}{E_{\text{эксп}}} \quad (3.3)$$

3.2.2 Определение электродных потенциалов меди и цинка

Экспериментально определить скачок потенциала на границе электрод-раствор невозможно; поэтому в электрохимии под термином "электродный потенциал" понимается ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и нормального водородного электрода, электродный потенциал которого принят равным нулю. В настоящей работе потенциалы отдельных электродов определяют, измеряя ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и насыщенного каломельного электрода, потенциал которого точно известен. Зависимость потенциала насыщенного каломельного

электрода от температуры ($^{\circ}\text{C}$) имеет следующий вид: $\varphi_{\text{кал}} = 0.2438 - 6.410 \cdot 10^{-4}(t - 25)$; значения $\varphi_{\text{кал}}$ при температурах $15 - 26^{\circ}\text{C}$ приведены в таблице 3.3. Для определения потенциалов медного и цинкового электродов составляют следующие цепи:



Измеряют ЭДС каждой цепи (E_1 и E_2 соответственно) и, зная, что ЭДС равна разности потенциалов электродов, вычисляют потенциал испытуемых электродов:

$$\varphi^\circ_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{кал}} - E_1, \text{ В} \quad (3.4)$$

$$\varphi^\circ_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{кал}} + E_2, \text{ В} \quad (3.5)$$

Здесь ϕ°_{Zn} , ϕ°_{Cu} , $\phi_{\text{кал}}$ - потенциалы цинкового, медного и каломельного электродов соответственно, В;

E_1 и E_2 - ЭДС соответствующего гальванического элемента, В.

Полученные экспериментальные величины сопоставляют с рассчитанными по уравнению Нернста (3.6) и определяют относительную ошибку эксперимента γ . Результаты оформляют в таблицу 3.2.

$$\Phi_M = \phi_{\text{ЧМ}} + 0.029 \lg [M^{2+}] \quad (3.6)$$

Здесь $\phi_{\text{ЧМ}}$ - стандартный электродный потенциал металла, В;
 $[M^{2+}]$ - концентрация ионов металла, моль/л.

$$\gamma = \frac{\phi_{\text{теор}} - \phi_{\text{эксп}}}{\phi_{\text{эксп}}} \quad (3.7)$$

Здесь $\phi_{\text{теор}}$ и $\phi_{\text{эксп}}$ - теоретически рассчитанные и экспериментально определенные величины электродных потенциалов, В.

Таблица 3.2

Металл	$[M^{2+}]$	E , В	$\phi_{\text{теор}}$, В	$\phi_{\text{эсп}}^B$	γ , %
--------	------------	---------	--------------------------	-----------------------	--------------

Таблица 3.3

t , °С	$\phi_{\text{кал}}$, В	t , °С	$\phi_{\text{кал}}$, В	t , °С	$\phi_{\text{кал}}$, В
15	0.2502	19	0.2476	23	0.2451
16	0.2496	20	0.2470	24	0.2444
17	0.2489	21	0.2464	25	0.2438
18	0.2483	22	0.2457	26	0.2432

Работа 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН РАСТВОРОВ

4.1 Основные понятия. Индикаторные электроды. Зависимость электродного потенциала водородного и хингидронного электродов от рН раствора. Потенциометрическое определение рН.

4.2 Описание работы

4.2.1 Определение рН с применением водородного электрода.

Залив в ячейку с водородным электродом испытуемую жидкость, присоединяют его к электролизеру и в течении 20 минут насыщают электрод водородом. Затем, не отключая электролизер, составляют гальванический элемент из водородного и насыщенного каломельного электродов (в данном случае функцию электрода сравнения выполняет каломельный электрод).



Подключив полученный гальванический элемент к потенциометру Р-37, определяют компенсационным методом ЭДС элемента (порядок определения ЭДС описан в работе 3).

Зависимость электродного потенциала водородного электрода от рН среды описывается уравнением (4.1):

$$\varphi_{\text{вод}} = - 0.058 \text{ рН, В} \quad (4.1)$$

Определив ЭДС элемента, по формуле (4.2) вычисляют рН испытуемого раствора:

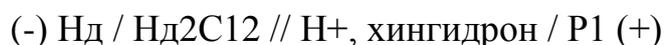
$$\text{рН} = \frac{E - \varphi_{\text{кал}}}{0.058} \quad (4.2)$$

Здесь E - ЭДС гальванического элемента, В;

$\varphi_{\text{кал}}$ - потенциал каломельного электрода, В.

4.2.2 Определение рН с помощью хингидронного электрода

Для определения рН с помощью хингидронного электрода составляют гальванический элемент из хингидронного и каломельного электродов:



Определяют компенсационным методом ЭДС полученного элемента и по формуле (4.3) вычисляют рН раствора. Получив у лаборанта истинные значения рН испытуемых растворов, определяют относительную ошибку каждого опыта. Экспериментальные данные и результаты расчетов заносят в таблицу 4.1.

$$\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}} - \Phi_{\text{кал}} - E \quad (4.3)$$

0.058

Здесь $\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$ - стандартный потенциал хингидронного электрода, В;

$\Phi_{\text{кал}}$ - потенциал каломельного электрода,

В; E - ЭДС гальванического элемента, В.

Зависимость стандартного электродного потенциала хингидронного электрода от температуры ($^{\circ}\text{C}$) имеет следующий вид: $\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}} = 0.6807 + 7.4 \cdot 10^{-4} \cdot t$; значения $\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$ при температурах 15 - 26 $^{\circ}\text{C}$ приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.1

Элемент	E, В	$\Phi_{\text{кал}}$, В	$\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$	$\text{pH}_{\text{эксп}}$	$\text{pH}_{\text{ист}}$	r, %
---------	------	-------------------------	----------------------------	---------------------------	--------------------------	------

Таблица 4.2

Зависимость стандартного потенциала хингидронного электрода от

t, $^{\circ}\text{C}$	$\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$, В	t, $^{\circ}\text{C}$	$\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$, В	t, $^{\circ}\text{C}$	$\Phi^{\circ}_{\text{ХГ}}$, В
15	0.2502	19	0.2476	23	0.2451
16	0.2496	20	0.2470	24	0.2444
17	0.2489	21	0.2464	25	0.2438
18	0.2483	22	0.2457	26	0.2432

Работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

5.1 Вопросы для коллоквиума

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Адсорбция на границе раствор-пар. Изотерма поверхностного натяжения, изотерма адсорбции. Уравнение Гиббса. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Правило Траубе-Дюкло.

5.2 Описание работы

Целью настоящей работы является построение изотерм поверхностного натяжения для растворов двух различных спиртов. Поверхностное натяжение растворов определяют сталагмометрическим методом, который заключается в отсчете капель при медленном вытекании исследуемой жидкости из капилляра. В данной работе используется относительный вариант метода, когда одна из жидкостей (дистиллированная вода), поверхностное натяжение которой при данной температуре точно известно, выбирается в качестве стандартной; расчет поверхностного натяжения исследуемой жидкости производят по формуле (5.1):

$$a = a_0 \frac{\rho_0 n_0}{\rho n}, \text{ дин/см}^2 \quad (5.1)$$

Здесь a_0 , ρ_0 , n_0 - поверхностное натяжение, плотность, число капель для дистиллированной воды;

a , ρ , n - соответствующие величины для исследуемого раствора.

Стандартной жидкостью в нашем случае является вода, зависимость поверхностного натяжения которой от температуры ($^{\circ}\text{C}$) имеет следующий вид:

$$\sigma_{\text{то}} = 73.5 - 0.15(t - 15), \text{ дин/см.} \quad (5.2)$$

В данной работе используются разбавленные растворы, поэтому можно принять, что $p = p_0$ и вести расчет по формуле (5.3):

$$a = a_0 - \frac{\pi}{n}, \text{ дин/см}^2 \quad (5.3)$$

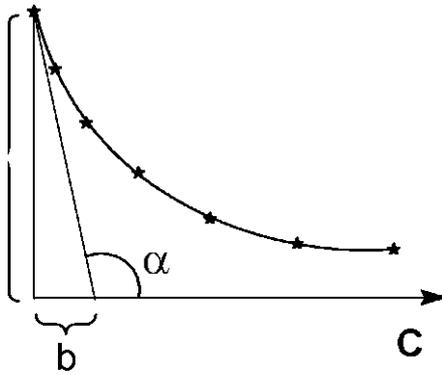
Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине и капилляром в нижней части; расширенная часть ограничена двумя метками. Поместив капилляр в стаканчик с исследуемым раствором, при помощи резиновой груши затягивают раствор в прибор (уровень жидкости должен быть выше верхней метки) и дают жидкости по каплям вытекать из сталагмометра в стаканчик. Скорость истечения можно регулировать при помощи винтового зажима. Когда уровень жидкости достигнет верхней метки, начинают отсчет капель; отсчет продолжают до достижения уровнем нижней метки. Эксперимент повторяют 3 раза для каждого раствора и для расчета поверхностного натяжения используют среднее значение n .

Результаты эксперимента для каждого из двух спиртов заносят в таблицу 5.1. По полученным данным строят изотермы поверхностного натяжения исследуемых растворов, начиная от $a = a_0$ (рис. 5.1)

По углу α (см. рис. 5.1) наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке $C = 0$, $a = a_0$, определяют поверхностную активность G_i каждого из спиртов ($G_i = -\text{tg } \alpha$). Сравнивая полученные значения G_i , делают вывод о влиянии длины углеводородного радикала на поверхностную активность спиртов и применимости правила Траубе-Дюкло к гомологическому ряду одноатомных спиртов.

Таблица 5.1

Спирт-1				Спирт-2			
C, моль/л	n,	a, дин/см	G1	C, моль/л	n,	a, дин/см	G2



ао

а

Рисунок 5.1 Изотерма поверхностного натяжения.

Работа 6. АДсорбция уксусной кислоты на активированном угле

6.1 Основные понятия.

Адсорбция жидкостей и газов на твердых поверхностях. Физическая и химическая адсорбция. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Анализ изотермы адсорбции Лэнгмюра. Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха. Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Капиллярная конденсация.

6.2 Описание работы

В шести пронумерованных конических колбах объемом 250 мл разбавлением 0.8 М раствора уксусной кислоты готовят рабочие растворы CH_3COOH в соответствии с указанным преподавателем номером задания (табл.6.1).

Для приготовления растворов при помощи мерного цилиндра (с точностью до 1 мл) наливают в каждую колбу рассчитанное по формуле (6.1) количество 0.8 М раствора уксусной кислоты и доливают необходимое количество дистиллированной воды.

$$V_{08} = \frac{C V}{\dots} \quad (6.1)$$

Здесь C_x и V_x - концентрация и объем приготавливаемого

Таблица 6.1

НОМЕР ЗАДАНИЯ	Приблизительная концентрация приготавливаемых растворов, моль/л					
	1	2	3	4	5	6
1	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32
2	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40
3	0.01	0.03	0.06	0.12	0.24	0.36
4	0.01	0.03	0.07	0.15	0.30	0.40
5	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32	0.40
6	0.02	0.03	0.08	0.12	0.25	0.40
Объем, мл	150	150	150	125	110	105

раствора; $V_{0.8}$ - необходимый объем 0.8 М раствора CH_3COOH .

Точную концентрацию приготовленных растворов определяют титрованием 0.1 М раствором NaOH. Для этого в колбы из второго комплекта с соответствующим номером отбирают из колб №№ 1-3 по 50 мл, из колбы № 4 - 25 мл, из колбы № 5 - 10 мл и из колбы № 6 - 5 мл раствора (т.е. такое количество, чтобы во всех колбах оставалось по 100 мл раствора). После титрования точную концентрацию приготовленных растворов вычисляют по формуле (6.2):

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{C \cdot V}{V''} \quad (6.2)$$

к-ты

Здесь $C_{\text{щел}}$ и $V_{\text{щел}}$ - концентрация и объем раствора щелочи, затраченного на титрование пробы;
 $V_{\text{к-ты}}$ - объем пробы, взятой для титрования.

В каждую из колб со 100 мл раствора вносят указанное преподавателем количество растертого в ступке активированного угля, энергично перемешивают и оставляют на 30 минут, в течении которых содержимое колб периодически взбалтывают (это время можно использовать для титрования

отобранных проб). По истечении получаса растворы профильтровывают через складчатые фильтры (первую порцию фильтрата необходимо отбросить, чтобы устранить погрешность, вносимую адсорбцией кислоты на фильтровальной бумаге и разбавлением раствора остающимися в колбе каплями воды). Из фильтрата отбирают пробы такого же объема, что и ранее, титруют их раствором щелочи и рассчитывают концентрацию растворов кислоты после адсорбции.

По формуле (6.3) вычисляют x - количество миллимолей уксусной кислоты, адсорбированной активированным углем и рассчитывают величину удельной

адсорбции — (m - масса активированного угля) для каждого из растворов. m

$$x = 100 \cdot (C_0 - C), \text{ ммоль/г} \quad (6.3)$$

Здесь C_0 - концентрация исходного раствора;

C - концентрация раствора после адсорбции.

Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле описывается уравнением Фрейндлиха:

$$x = a \cdot C^n \quad (6.4)$$

m

После логарифмирования выражения (6.4) получается линейная функция

(6.5):

$$\lg x = \lg a + n \lg C \quad (6.5)$$

m

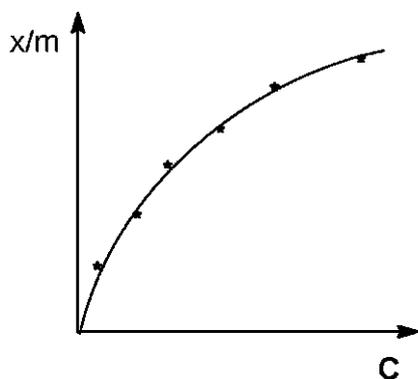


Рисунок 6.1 Изотерма адсорбции адсорбции

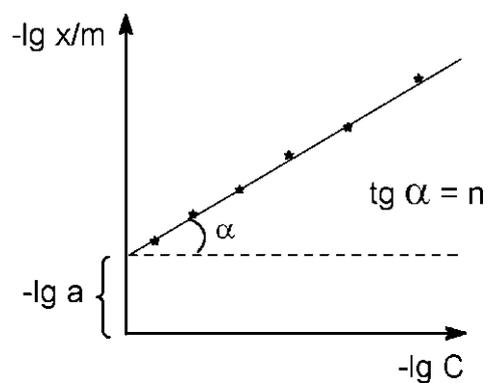


Рисунок 6.2 Изотерма адсорбции в логарифмических координатах.

Полученные данные заносят в таблицу 6.1 и строят на миллиметровой бумаге изотерму адсорбции, откладывая по оси абсцисс концентрации растворов

после адсорбции C , а по оси ординат - значения удельной адсорбции — (рис.6.1).

x

m

Таблица 6.1

№ колбы	C_0 , моль/л	C , моль/л	x , ммоль	$\frac{x}{m}$, ммоль/г	д с	$\lg \frac{x}{m}$

Для определения коэффициентов в эмпирическом уравнении Фрейндлиха (6.4) строят изотерму адсорбции в логарифмических координатах (рис.6.2). При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg a$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс - показателю степени n .

Работа 7. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ; ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

7.1 Основные понятия.

Методы получения коллоидных систем. Физические и химические методы конденсации и диспергирования. Очистка коллоидных систем. Диализ, электродиализ и ультрафильтрация.

Агрегативная устойчивость коллоидных систем. Строение коллоидной мицеллы. Коагуляция. Закономерности коагуляции лиофобных коллоидных систем электролитами. Коагулирующее действие ионов. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди и лиотропные ряды. Коагуляция смесью электролитов. Кинетика быстрой и медленной коагуляции по Смолуховскому. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита. Взаимная коагуляция зольей. Кинетическая устойчивость коллоидных систем. Седиментация.

Эмульсии; общие свойства и классификация ("масло в воде" и "вода в масле"). Стабилизация эмульсий.

7.2 Описание работы

7.2.1 Получение золя канифоли методом замены растворителя

В коническую колбу с 10 мл дистиллированной воды добавляют по каплям при энергичном перемешивании 2%-й раствор канифоли в этиловом спирте. Наблюдают образование прозрачного опалесцирующего коллоидного раствора канифоли в воде.

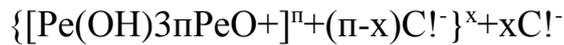
7.2.2 Получение и очистка золя гидроксида железа (III)

Золь гидроксида трехвалентного железа получают гидролизом хлорида железа:



В конической колбе на 100 мл нагревают до кипения 40 мл дистиллированной воды и в кипящую воду добавляют по каплям 7 мл 2%-го раствора FeCl_3 . После кипячения раствора в течении нескольких минут в результате гидролиза образуется красно-коричневый золь гидроксида

железа(III). Строение мицеллы полученного золя можно изобразить следующим образом:



Полученный коллоидный раствор подвергают диализу, для чего выливают его в целлофановый мешочек и помещают последний в кристаллизатор с дистиллированной водой. Проводя каждые 15 минут качественное определение наличия ионов хлора в пробах воды из кристаллизатора (после отбора каждой пробы меняют воду в кристаллизаторе), наблюдают постепенное уменьшение концентрации хлорид-ионов в воде.

7.2.3 Приготовление эмульсии бензола в воде

В цилиндр с притертой пробкой наливают 30 мл воды, добавляют 5 мл бензола и энергично взбалтывают. Наблюдают быстрое расслоение образовавшейся эмульсии. Добавляют в цилиндр 10 мл 2%-го раствора олеата натрия (мыла) и повторно взбалтывают смесь.

Для того, чтобы определить, какая из жидкостей является дисперсионной средой и какая - дисперсной фазой (т.е. определить тип полученной эмульсии), проводят следующий опыт: 2 - 3 мл эмульсии отливают в пробирку, добавляют к ней небольшое количество (на кончике шпателя) органического красителя судан-III и, закрыв пробирку пробкой, встряхивают содержимое. Каплю окрашенной эмульсии наносят на предметное стекло и рассматривают, определяя, что окрашено - дисперсная фаза или дисперсионная среда. Учитывая, что краситель нерастворим в воде, устанавливают тип полученной эмульсии.

7.2.4 Определение порога коагуляции золя гидроксида железа (III) электролитами

Для работы используют два раствора электролитов из набора: 0.5 н KCl, 0.5 н BaCl₂, 0.05 н K₂ЭО₄, 0.005 н K₃[Fe(C₂O₄)₆] (по указанию преподавателя).

Двадцать одну пробирку тщательно моют, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и на некоторое время помещают в штатив вверх дном, чтобы стекла вода.

Приготовление системы золь-электролит производят следующим образом. В десять пробирок из бюретки наливают по 4 мл золя гидроксида железа. Исходные растворы электролитов разбавляют в 2, 4, 8, 16 и 32 раза. Для этого в пять пробирок наливают по 2 мл дистиллированной воды. В первую из них вносят при помощи пипетки 2 мл исходного раствора одного из

электролитов; полученный раствор перемешивают, продувая воздух через опущенную в жидкость пипетку. Затем отбирают этой же пипеткой 2 мл полученного раствора и переносят в следующую пробирку с водой; аналогичные операции производят вплоть до пятой пробирки. Соотношение объемов исходного раствора электролита и воды в пяти пробирках оказывается следующим: 1:1, 1:3, 1:7, 1:15, 1:31. Аналогичным образом готовят растворы другого электролита.

В каждую из пробирок с четырьмя миллилитрами золя пипеткой емкостью 1 мл добавляют по каплям по 1 мл растворов электролита различной концентрации (начинают с самого разбавленного), встряхивают и помещают в штатив. В чистую пробирку наливают 4 мл золя, добавляют 1 мл дистиллированной воды и используют как эталон.

По истечении 30 минут после добавления электролитов содержимое пробирок рассматривают и отмечают те пробирки, в которых наступила явная коагуляция золя (помутнение). Результаты наблюдений заносят в таблицу 7.1. Наличие либо отсутствие явной коагуляции отмечают в таблице знаками [+] или [-].

Порог коагуляции для каждого из электролитов вычисляют по формуле (7.1):

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{исх}}}{x}, \text{ моль/л} \quad (7.1)$$

Здесь $C_{\text{исх}}$ - исходная концентрация электролита, моль/л;
 x - максимальное разбавление раствора электролита, при котором наблюдается явная коагуляция.

Таблица 7.1

Электролит	Разбавление x				
	2	4	8	16	32

Работа 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЗОЛЯ

МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

8.1 Основные понятия.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы протекания и седиментации. Двойной электрический слой на границе раздела фаз: модели Гельмгольца, Гуи-Чепмена, Штерна. Электрокинетический потенциал как мера устойчивости коллоидной системы. Влияние добавления электролитов на величину электрокинетического потенциала. Скорость электрофоретического переноса (уравнение Гельмгольца-Смолуховского).

8.2 Описание работы

Настоящая работа заключается в проведении электрофореза золя гидроксида железа (III) в приборе Бертона, определении скорости электрофоретического переноса и расчете величины электрокинетического потенциала. Опыт проводят для чистого золя и для золя, в котором присутствует электролит.

В воронку прибора Бертона наливают смесь 20 мл золя и 5 мл дистиллированной воды (если в стеклянной трубке остаются пузырьки воздуха, их удаляют при помощи проволоки). Затем в U-образную трубку наливают боковую жидкость (разбавленный раствор HCl и NH_4Cl , не коагулирующий золь), заполняя колена трубки на одну треть и также удаляют пузырьки воздуха. После этого очень осторожно открывают кран и дают золю возможность медленно подниматься по U-образной трубке, вытесняя боковую жидкость (для выполнения работы необходимо наличие четкой границы между золем и боковой жидкостью).

Вставив в U-образную трубку электроды, включают прибор в сеть (осторожно - высокое напряжение!), включают секундомер и определяют время, за которое граница золя переместится на 2 деления U-образной трубки (2 мм). Определение повторяют 3 раза и для дальнейших расчетов используют среднее значение.

Повторяют измерения для смеси 20 мл золя и 5 мл раствора какого-либо электролита (по указанию преподавателя). По формулам (8.1) и (8.2) рассчитывают

электрофоретическую скорость частиц золя U и величину Z -потенциала. Полученные результаты заносят в таблицу 8.1 и на основании результатов

эксперимента делают вывод о влиянии электролита на величину Z -потенциала и на устойчивость золя.

$$U = \frac{S}{Vt}, \text{ см}^2/\text{В-с} \quad (8.1)$$

Здесь S - путь, пройденный границей золя, см;
 L - расстояние между электродами в растворе, см;
 V - разность потенциалов между электродами, В; t - время, с.

$$Z = \frac{90000 \cdot \eta}{s}, \text{ В} \quad (8.2)$$

Здесь η - вязкость воды ($\eta^{15} = 0.01138$ г/см-с, $\eta^{20} = 0.01005$ г/см-с, $\eta^{25} = 0.00894$ г/см-с);

s - диэлектрическая проницаемость среды (для воды $s = 81$);

K - постоянная, зависящая от формы частиц; считая частицы сферическими, принимаем $K = 6$;

U - электрофоретическая скорость частиц, см²/В-с.

90000 - коэффициент пересчета из системы СГС в систему СИ

Таблица 8.1

Электролит	t , с	S , см	U , см ² /В-с	Z , В
------------	---------	----------	----------------------------	---------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

1. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988.
2. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1975.
3. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1983.
4. Кузнецов В.В., Усть-Качинцев В.К. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1976.
5. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1964.

Дополнительная:

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 Т. - М.: Химия. ТТ. 1-2, 1969.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1978.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1976.
4. Николаев Л.А. Основы физической химии биологических систем - М.: Химия, 1977.
5. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. - Л.: Химия, 1983.