

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

С.Я. Александрова, Л.В. Цыро

**Практические работы по
физической и коллоидной химии для студентов
биологических специальностей вузов**

Учебно-методическое пособие

Томск
2016

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией химического факультета

Протокол № 28 от «18» декабря 2015 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов



Пособие составлено в соответствии с тематикой практических занятий и программой курса «Физическая и коллоидная химия» для студентов биологического института направлений подготовки 060301 – Биология, 060302 – Почвоведение и 350304 – Агрономия. В пособии приведены правила работы и техники безопасности в лаборатории физической и коллоидной химии, краткие теоретические аспекты и методика выполнения 10 лабораторных работ по основным разделам курса, даны необходимые сведения по оформлению отчетов. Для лучшего усвоения материала к каждой работе даны контрольные вопросы. В приложении приведены варианты учебной игры «Контроль знаний» по физической и коллоидной химии, а также справочные данные и необходимая для расчетов физическая и химическая информация.

Учебно-методическое пособие рекомендуется студентам биологического института Томского государственного университета.

Оглавление

Введение	4
Правила работы в лаборатории	4
Порядок оформления работ	7
Работа № 1. Определение теплоты испарения жидкости и ряда термодинамических характеристик процесса испарения	8
Работа № 2. Определение интегральной теплоты растворения соли	15
Работа № 3. Определение теплоты испарения жидкости	21
Работа № 4. Изучение скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом	26
Работа № 5. Изучение зависимости электрической проводимости растворов электролитов от концентрации. Определение константы диссоциации слабой кислоты	35
Работа № 6. Определение электродвижущей силы элемента Даниэля–Якоби	41
Работа № 7. Получение коллоидных растворов различными методами и определение знака заряда коллоидных частиц	47
Работа № 8. Коагуляция коллоидных растворов электролитами	55
Работа № 9. Получение и обращение фаз эмульсий	59
Работа № 10. Изучение адсорбции из раствора на границе раздела жидкость – газ	63
Приложение 1. Варианты учебной игры «контроль знаний» по физической и коллоидной химии	71
Приложение 2. Справочные данные	75
Литература	78

Введение

Процессы, протекающие в живой и неживой природе, неразрывно связаны с физическими и химическими явлениями; изучение этих явлений – основная задача физической химии. В природе и технике очень распространены дисперсные системы, обладающие высокоразвитой поверхностью (это поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие вещества, пленки, нити, капилляры, совокупности мелких частиц в среде молекулярных размеров). Особые свойства таких систем изучает коллоидная химия.

Физическая и коллоидная химия – теоретический фундамент современной химической науки, необходимый студентам для понимания сущности процессов в биологических системах. Эти знания необходимы и в изучении последующих специальных курсов, для будущей деятельности специалиста широкого профиля в области прикладной биологии – агронома, эколога, селекционера, почвоведа, зоолога.

Пособие ставит своей целью быть максимально полезным и доступным для студентов-биологов. Оно содержит 10 лабораторных работ по физической и коллоидной химии. К каждой лабораторной работе дано теоретическое введение, в котором кратко обоснованы основные понятия и количественные закономерности, связанные с работой.

В пособии использованы единицы измерения СИ. Нумерация формул и рисунков возобновляется в каждой работе.

Выполнение лабораторных работ имеет большое значение для усвоения теоретического материала курса «Физическая и коллоидная химия» и получения необходимых практических навыков.

Правила работы в лаборатории

Для успешного выполнения лабораторных работ каждый работающий в лаборатории обязан содержать свое место в чистоте и порядке; работать в лаборатории можно только в халатах. В лаборатории запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, громко разговаривать. Звуковые сигналы сотовых телефонов во время занятий должны быть отключены. Приступая к работе, необходимо ознакомиться с устройством приборов и аппаратов, их принципом действия, используя для этого методическое пособие, учебник и конспект лекций, знать свойства применяемых ве-

ществ и методы безопасной работы с ними. Можно пользоваться только реактивами, имеющими этикетки и стоящими на полке рабочего стола. Если реактива нет, необходимо обратиться к лаборанту. Излишек взятого реактива не возвращать в посуду, из которой он был взят, а перенести в специальную емкость. По окончании работы следует убрать свое рабочее место, выключить приборы, которые Вы использовали, сдать рабочее место лаборанту.

Правила техники безопасности

1. Запрещается пробовать на вкус химические вещества.
2. Щелочи, кислоты и другие ядовитые вещества необходимо набирать в пипетку только при помощи резиновой груши или шприца во избежание химических ожогов полости рта или отравления.
3. При взвешивании сыпучих веществ применять тарированные часовые стекла; химические вещества нельзя оставлять на весах.
4. При взбалтывании растворов в колбах или пробирках необходимо закрывать их пробкой.
5. При нагревании жидкостей пробирку следует держать отверстием в сторону от себя и соседей по работе.
6. Во избежание ожогов от брызг и выбросов не наклоняться над сосудом, в котором кипит или налита какая-либо жидкость.
7. При переносе сосудов с горячими жидкостями держать их обеими руками: одной поддерживать дно, другой – верхнюю часть; руки от ожога предохранять полотенцем, которым обертывают сосуд.
8. При работе с горячими и легковоспламеняющимися веществами (эфир, спирты, бензин и т.д.) нельзя нагревать их на открытом огне или сетке.
9. При определении запаха вещества не следует делать глубокого вдоха, а лишь движением руки направлять к себе воздух.
10. Концентрированную серную кислоту следует приливать в воду тонкой струёй при непрерывном перемешивании.
11. Химические стаканы, колбы из обычного стекла нельзя нагревать на голом огне без асбестовой сетки. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины или отбитые края.
12. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, нужно освобождать от остатков и тщательно мыть. Прежде чем слить в раковину, едкие вещества надо нейтрализовать.

13. При мытье химической посуды запрещается работать с хромовой смесью без резиновых перчаток и защитных очков, а также прорезиненного фартука.

14. Нельзя оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы, газовые горелки.

15. При обнаружении дефектов в приборах немедленно сообщать преподавателю, учащимся запрещается устранять неисправности.

16. Если разбит ртутный термометр или электрод, содержащий ртуть (о случившемся немедленно сообщить лаборанту), следует капли ртути собрать амальгамированными пластинками из белой жести или меди. После удаления капель ртути необходимо залить место ее разлива 20%-ным раствором FeCl_3 на сутки и тщательно промыть водой.

17. Во избежание отравлений категорически запрещается принимать пищу в химических лабораториях.

18. Органические вещества, использованные в работе, нельзя выливать в канализацию. Их сливают в специальную емкость, имеющуюся в лаборатории.

19. Категорически запрещается выносить реактивы за пределы лаборатории.

Оказание первой помощи

1. При термических ожогах осторожно обнажить обожженный участок и закрыть сухой асептической повязкой. Обожженный участок нельзя как-либо очищать и мочить водой, этиловым спиртом, H_2O_2 или смазывать мазью.

2. При химических ожогах промыть обожженное место большим количеством проточной воды (10–15 мин), в случае кислых реагентов – раствором бикарбоната натрия (2%-ным), а в случае щелочных – разбавленным раствором борной или уксусной кислот.

3. При порезах стеклом: а) промыть рану можно только в случае попадания в нее едких или ядовитых веществ, в остальных случаях, даже если в рану попал песок, ржавчина и т.п., промывать ее водой нельзя; б) нельзя смазывать рану мазями; перед наложением повязки смазать настойкой иода участок вокруг раны; в) удалять из раны мелкие осколки стекла может только врач.

4. При отравлении химическими веществами немедленно вызвать врача и одновременно приступить к оказанию первой помощи, если яд попал внутрь – вызвать рвоту, дать противоядие.

Порядок оформления работ

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен наблюдать за ходом эксперимента, отмечая все его особенности: изменение цвета, тепловые эффекты, показания прибора и т.д. Результаты наблюдений записывают в лабораторный журнал, придерживаясь определенной последовательности:

- название лабораторной работы, дата выполнения;
- цель работы;
- краткая теория;
- результаты эксперимента, компактно представленные в виде таблиц и графиков;
- выводы по результатам работы с приведением численных значений полученных величин и их размерности.

Построение графиков

При выполнении некоторых работ необходимо построить график на основании полученных экспериментальных данных. По графику можно установить количественную зависимость, с помощью которой по заданной величине независимой переменной определяют искомую величину.

Графики выполняют на миллиметровой бумаге; начало координат и оси должны совпадать с крупной сеткой миллиметровой бумаги.

Построение графиков необходимо начинать с указаний по осям координат переменных величин и единиц, в которых они измеряются, при необходимости выносится десятичный множитель; обычно изучаемое свойство (функция) откладывается по оси ординат. Для графиков следует выбирать крупные масштабы. На осях принято откладывать целые числа, если даже в опытах получают целые числа с дробными частями. Чтобы кривая более выразительно характеризовала особенности наблюдаемого явления, необходимо максимально использовать поле чертежа.

Нанеся результаты эксперимента на поле графика, получают некоторый набор точек. Эти точки соединяют плавной кривой так, чтобы кривая проходила по возможности вблизи от всех точек. Начиная нередко соединяют экспериментальные точки просто ломаной линией. Но тем самым как бы указывается, что соотношение между двумя величинами носит скачкообразный характер, а это, вообще говоря, маловероятно. Иногда некоторые точки могут «выпасть». В этих случаях обычно считают, что выпадение точки обусловлено ошибкой эксперимента, т.е.

предполагают, что кривая должна быть гладкой и не содержать «особых точек», и выпавшую точку отбрасывают. Однако, это можно делать только в достаточно изученных случаях, когда нет оснований ожидать таких «особых точек».

Кривая через точки проводится обычно с помощью лекала или гибкой линейки. Операция проведения кривой по экспериментальным точкам называется «сглаживанием» опытных данных. Она неизбежно включает в себя элемент произвола и, очевидно, приводит к замене истинной (неизвестной) функции некоторой приближенной функцией, но обычно эти две функции достаточно близки.

Полученная таким образом функция дает возможность определить значения y не только при отдельных значениях x , но также и при промежуточных, т.е. проводить графическое интерполирование (нахождение неизвестных промежуточных значений по крайним известным значениям).

Графики подписывают снизу (не на поле миллиметровой бумаги), а таблицы – сверху.

Работа № 1. Определение теплоты испарения жидкости и ряда термодинамических характеристик процесса испарения

Теоретическая часть

При различных процессах один вид энергии может превращаться в другой. Энергия ветра, движения воды могут быть переведены в электрическую, а электрическая в световую, тепловую и химическую. И наоборот, химическая энергия может превращаться в световую, тепловую и электрическую энергии. Количественное соотношение между различными видами энергии при их взаимных переходах, а также возможность и направление тех или иных процессов изучает термодинамика.

Зная законы химической термодинамики, можно предсказать – возможна ли данная реакция при конкретных условиях или нет, и при каких условиях она станет возможной; каков будет выход продуктов реакции, то есть какова степень превращения исходных веществ реакции в конечные, каким тепловым эффектом реакция будет сопровождаться. Энергетическая сторона химических процессов имеет важное значение, т.к. выделяющееся тепло при реакции позволяет использовать химические про-

цессы (сгорание газообразных, жидких и твердых топлив) как источник тепловой энергии. Кроме того, данные энергетических эффектов реакций используются для определения межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности соединений и т.п.

Обратимся к законам и понятиям, используемым в термодинамике.

Системой называется тело или группа тел, выделяемых фактически или мысленно из окружающей среды и подвергающихся теоретическому или экспериментальному изучению. Остальная часть Вселенной – окружающая среда.

Фазой называется совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела. Например, жидкая вода представляет собой одну фазу, а система жидкая вода – лёд содержит две фазы, которые хотя и обладают одинаковым химическим составом, различаются по свойствам (по внутреннему строению, плотности и др.).

Системы, состоящие только из одной фазы, называются *гомогенными*. Системы, содержащие две и большее число фаз, называются *гетерогенными*. В гетерогенных системах составные ее части – фазы разделены поверхностями раздела.

Если между системой и внешней средой невозможен обмен ни веществом, ни энергией, то система называется *изолированной*. Системы, в которых возможен обмен энергией (но не веществом), называются *закрытыми*. Если возможен обмен и веществом и энергией, то система называется *открытой*.

Процессы в термодинамической системе могут протекать при постоянном давлении (например, химическая реакция, идущая в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве). Процессы, происходящие при постоянном давлении, называются *изобарными*. Процессы, происходящие при постоянном объеме, – *изохорными*.

Любая система всегда обладает определенным запасом энергии. *Внутренняя энергия* системы (вещества или совокупности веществ) складывается из энергии движения молекул, ядер, электронов в молекулах и атомах, внутриядерной энергии, энергии межмолекулярного взаимодействия и т.п.

Определить абсолютную величину внутренней энергии в какой-либо системе невозможно. С достаточной точностью можно судить лишь об изменении внутренней энергии в результате поглощения системой энер-

гии. Изменение внутренней энергии ΔU может быть определено как разность между внутренней энергией в конечном состоянии U_2 и её количеством в начальном состоянии U_1

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.1)$$

Первый закон термодинамики. Основные положения термодинамики даются в форме трех её законов (начал). Первый закон термодинамики вытекает из закона сохранения энергии. Согласно этому закону во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Имеется несколько формулировок первого закона термодинамики; все они выражают одну и ту же мысль: неумничтожимость энергии и эквивалентность при переходе различных форм энергии друг в друга. Одна из формулировок первого закона: в изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Первый закон устанавливает связь между количеством теплоты (Q), полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы (A) и изменением внутренней энергии системы (ΔU).

Математическое выражение первого закона термодинамики имеет вид

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.2)$$

В термодинамике тепло, поглощаемое системой, обозначается знаком «плюс», а выделяемое – знаком «минус».

Соотношение (1.2), выражая закон сохранения энергии, одновременно выражает и смысл первого закона термодинамики. Из соотношения (1.2) вытекает, что

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.3)$$

то есть увеличение внутренней энергии системы равно сообщенному системе теплу минус работа, произведенная системой.

Если объем системы остается постоянным в ходе процесса, то работа A не совершается. При $A = 0$ уравнение (1.2) примет вид

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.4)$$

где Q_V – теплота, подведенная к системе в изохорном процессе. Таким образом, при изохорном процессе все тепло расходуется на изменение внутренней энергии ΔU .

Изменение внутренней энергии определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые зависят только от параметров состояния и их изменение не зависит от пути процесса, называются *функциями состояния*; их изменение дается полным дифференциалом.

Большинство химических процессов осуществляется при постоянном (часто – атмосферном) давлении. Часто при $p = \text{const}$ меняется объем системы. Работа расширения при этом $A = p\Delta V$, а величина тепловой энергии Q_p в ходе изобарного процесса равна

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.5)$$

Обозначив

$$U + pV \equiv H, \quad (1.6)$$

имеем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.7)$$

Функция состояния H называется *энтальпией*. Связь $Q_p = \Delta H$ и $Q_V = \Delta U$ дается в виде

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.8)$$

где Δn равно разности между суммой числа моль газообразных продуктов реакции и суммой числа моль газообразных исходных веществ.

Второй закон термодинамики с учетом первого закона термодинамики дает возможность определить направленность процесса, протекающего в системе.

Действительно, изменение внутренней энергии или энтальпии, которое сопровождает химическую реакцию, не служит критерием, позволяющим предвидеть направление реакции. Самопроизвольные (спонтанные) химические реакции могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. Первый закон термодинамики вовсе не исключает возможности передачи тепла от холодного тела к горячему; можно говорить лишь о сохранении энергии, но ничего нельзя сказать о возможности самопроизвольного протекания процесса. Во втором законе термодинамики вводится функция *энтропия*, которая позволяет предсказать направление протекания процесса. *Формулировка второго закона термодинамики*: существует функция состояния, которая называется энтропией и обозначается буквой S . Следовательно, dS – полный дифференциал

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.9)$$

где δQ – изменение теплоты в процессе бесконечного малого превращения, T – температура перехода. Знак неравенства относится к самопроизвольному процессу, знак равенства – к обратимому.

Изменение энтропии при изменении состояния одного моля вещества записывается в виде

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (1.10)$$

где ΔH – скрытая теплота изменения состояния.

Критерием направленности процесса в условиях постоянства температуры и давления является изменение свободной энергии (*энергии Гиббса*, изобарно-изотермического потенциала)

$$\begin{aligned} G &\equiv H - TS, \\ \Delta G &\equiv \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Если $\Delta G = 0$, то процесс обратимый, если $\Delta G < 0$, процесс необратимый, самопроизвольно протекает прямая реакция.

При постоянстве температуры и объема критерием направленности процесса является изменение функции состояния ΔF , называемой *энергией Гельмгольца* (изохорно-изотермическим потенциалом)

$$\begin{aligned} F &\equiv U - TS, \\ \Delta F &\equiv \Delta U - T\Delta S. \end{aligned} \quad (1.12)$$

В этих условиях $\Delta F = 0$ – критерий равновесия, а $\Delta F < 0$ – критерий спонтанности, протекает прямая реакция.

Цель работы: определить температуру кипения жидкости по методу Сиволобова и рассчитать эбулиоскопическую постоянную исследуемого вещества и следующие термодинамические параметры процесса испарения: изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS), изменение внутренней энергии (ΔU), изменение энергии Гиббса (ΔG), изменение энергии Гельмгольца (ΔF).

Принадлежности к работе: 1) прибор Сиволобова, 2) исследуемая жидкость (ацетон), 3) плитка с водяной баней.

Порядок выполнения работы. В данной работе применяется прибор, предложенный Сиволобовым и позволяющий довольно точно установить температуру кипения исследуемых жидкостей. Схема прибора приведена на рис. 1.1. Пробирка (1) диаметром 4–5 мм, с оттянутой и более узкой (2–3 мм) нижней частью, заполняется примерно 0,5 мл исследуемой жидкостью и закрепляется с помощью резинового кольца на термометре (2), причем исследуемая жидкость должна находиться на одном уровне с ртутным шариком термометра. В пробирку вводится очень тонкий капилляр (3), длиной около 20 мм, запаянным концом вверх. Термометр с пробиркой помещают в глицириновую или водяную баню, снабженную мешалкой (4) и

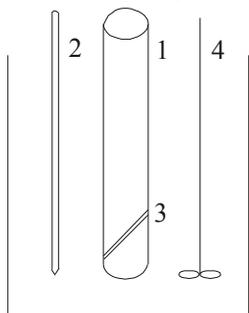


Рис. 1.1. Прибор Сиволобова

равномерно нагревают до тех пор, пока из капилляра не начнут непрерывно выделяться пузырьки.

Температура, при которой это происходит, соответствует температуре кипения исследуемой жидкости при данном атмосферном давлении. Опыт повторяют несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения найденных температур кипения не превышали 0,5 градуса.

Для последующих расчетов используют среднее арифметическое значение температур. Найденную температуру кипения приводят к нормальным условиям, вводя поправку ΔT , рассчитываемую по уравнению (1.13)

$$\Delta T = 0,00012(760 - p)(273 + t_0), \quad (1.13)$$

где ΔT – поправка к температуре кипения для расчета $T_{н.т.к.}$, т.е. нормальной температуры кипения, при давлении 1 атм; t_0 – экспериментально найденная температура кипения при давлении p , мм рт. ст..

$$T_{н.т.к.} = 273 + t_0 + \Delta T. \quad (1.14)$$

Пользуясь значением температуры кипения при нормальных условиях ($T_{н.т.к.}$), можно рассчитать скрытую теплоту испарения исследуемой жидкости по уравнению Трутона (в Дж/моль)

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T_{н.т.к.}} \approx 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1.15)$$

Правило Трутона приближенное, оно выполняется для углеводов и их производных, для эфиров и других классов неполярных веществ. Для ассоциированных жидкостей (вода, аммиак, спирты и др.) оно неприменимо.

По найденной величине теплоты испарения для одного моля исследуемого вещества рассчитать следующие термодинамические характеристики процесса испарения при температуре кипения: ΔG , ΔF , ΔS , ΔH , а также эбулиоскопическую постоянную E опытной жидкости (сравните её с табличной величиной). Расчет эбулиоскопической постоянной можно провести, используя следующую формулу

$$E = \frac{R \cdot T_{н.т.к.}^2 \cdot M}{1000 \cdot \Delta H_{исп}}, \quad (1.16)$$

где M – молярная масса опытной жидкости, г/моль.

Константа E зависит только от природы растворителя.

Вопросы к работе

1. Что называется системой и окружающей средой? Какие типы систем известны?
2. Какими свойствами обладают функции состояния?
3. Приведите формулировки первого закона (начала) термодинамики.
4. Получите выражение для связи тепловых эффектов реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме.
5. Приведите известные Вам формулировки второго закона (начала) термодинамики.
6. Как рассчитать изменение энтропии в процессе фазового перехода?
7. В чем состоят критерии направленности процесса при постоянном давлении и при постоянном объеме?
8. Для расчетов каких величин используется эбуллиоскопическая постоянная?

Работа № 2. Определение интегральной теплоты растворения соли

Теоретическая часть

Раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется термохимией. Основы термохимии заложены еще М.В. Ломоносовым. Было установлено, что химические реакции сопровождаются поглощением или выделением тепловой энергии. Реакции, идущие с выделением тепла ($Q < 0$), называются экзотермическими, с поглощением тепла ($Q > 0$) – эндотермическими.

Тепловым эффектом химической реакции или какого-либо процесса называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных веществ и продуктов реакции.

Если существует полезная работа, то тепловой эффект отличается от количества теплоты на величину этой работы (полезная работа равна всей работе, совершенной данной системой, за вычетом работы расширения; ее максимальное значение получится в обратимом процессе). Для химии важен случай, когда из всех возможных видов работы существует лишь работа расширения (или сжатия). Это объясняется тем, что часто других видов работы не наблюдается. В то же время работа расширения является почти всегда неизбежной. Значительная часть практически осуществляемых реакций протекает при атмосферном давлении, поэтому реагирующие вещества имеют возможность расширяться и в процессе реакции совершается работа расширения.

Для всех химических реакций выполняется закон сохранения энергии

$$Q = \Delta U + p\Delta V, \quad (2.1)$$

где Q – количество сообщенной системе теплоты; ΔU – изменение внутренней энергии системы; $p\Delta V$ – работа расширения.

Из (2.1) в условиях постоянного объема следует

$$Q_V = \Delta U, \quad (2.2)$$

в условиях постоянного давления

$$Q_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (2.3)$$

где $H \equiv U + pV$ – функция состояния, называемая энтальпией.

Таким образом, при $V = const$ или $p = const$ тепловой эффект равен изменению функции состояния и поэтому не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Факт независимости теплоты реакции при постоянстве объема или давления от пути процесса был экспериментально установлен русским

ученым Г.И. Гессом в 1836 г. Закон Гесса является основным законом термохимии, он широко используется для определения теплот реакций, необходимых, например, для расчета химических равновесий, что важно при конструировании химической аппаратуры. С помощью теплот реакций можно получить сведения об энергии химических связей, а, следовательно, и их прочности.

Теоретически закон Гесса обосновывается уравнениями (2.2) и (2.3) и формулируется следующим образом: *тепловой эффект реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути процесса, т.е. от вида и количества промежуточных стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.*

В термохимии определяют различные тепловые эффекты: теплоты образования, сгорания, растворения, нейтрализации, смешения жидкостей, фазовых переходов и др.

При растворении соли происходят два процесса:

– разрушение кристаллической решетки, сопровождающееся эндотермическим эффектом;

– взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя, сопровождающееся экзотермическим эффектом.

Алгебраическая сумма тепловых эффектов двух процессов дает теплоту (энтальпию) растворения соли. Тепловой эффект растворения соли зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры растворения и концентрации получившегося раствора.

По установившейся терминологии различают:

– *интегральную* теплоту (энтальпию) растворения – тепловой эффект растворения 1 г (удельную) или 1 моль (молярную) вещества в определенном количестве растворителя при данной температуре;

– *дифференциальную* теплоту (энтальпию) растворения 1 г или 1 моль вещества в столь большом количестве раствора определенной концентрации, что изменение концентрации, вызванное растворением этого количества вещества, можно считать равным нулю. Этому определению соответствует равенство

$$\overline{\Delta H}_i = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (2.4)$$

т.е. дифференциальная теплота растворения – это частная производная от теплоты процесса растворения по количеству вещества n_i , растворенного

в данном количестве растворителя при отсутствии полезной работы, постоянных давлении, температуре и количествах других компонентов n_j . Дифференциальная теплота растворения относится к парциальным молярным величинам, введенным Льюисом для описания многокомпонентных систем, экстенсивные свойства которых не складываются аддитивно из свойств чистых компонентов.

Так, например, при смешении 100 мл воды и 100 мл серной кислоты объем смеси равен 182 мл, а не 200 мл, т. е. происходит сжатие раствора; это означает, что парциальный молярный объем серной кислоты в воде величина отрицательная.

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются те же по форме термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами, и с их помощью можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики.

Экспериментально определяют лишь интегральные теплоты растворения, дифференциальные теплоты растворения находят путем расчета (аналитическим или графическим).

Цель работы: определение интегральной теплоты растворения соли.

Принадлежности к работе: калориметр, термометр, секундомер, навески солей (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы. Тепловой эффект реакции измеряют в специальных приборах – калориметрах. На рис. 2.1 представлена схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, который можно использовать для определения теплот растворения солей, гидратообразования, нейтрализации.

Калориметрическая установка состоит из калориметрического стакана объемом 400 мл (1), сделанного по типу сосуда Дьюара, в который помещен сердечник магнитной мешалки (2). Стакан закрывается пластмассовой крышкой (3), имеющей три отверстия: одно – для небольшой воронки (4); второе – для помещения датчика температуры (5), позволяющего регистрировать температуру с точностью до сотых долей градуса, и

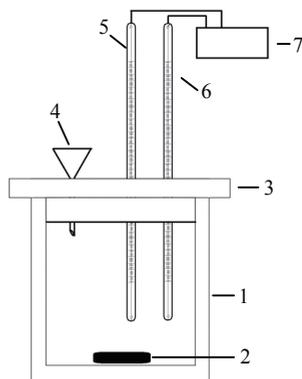


Рис. 2.1. Схема калориметра с изотермической оболочкой

третье – для нагревателя (6), имеющего точно известное электрическое сопротивление. Отверстия в крышке снабжены зажимами, позволяющими надежно закреплять на необходимой высоте нагреватель и датчик температуры. Высота их крепления подбирается так, чтобы сердечник магнитной мешалки не задевал за них при работе.

Кроме того, в состав калориметрической установки входят магнитная мешалка, блок питания нагревателя и магнитной мешалки, и измерительный преобразователь «ЭКСПЕРТ-001-3» (7). Калориметрическая установка может работать в ручном режиме или с компьютером.

При работе в ручном режиме значения температуры выдаются на дисплей измерительного преобразователя «ЭКСПЕРТ-001-3» (7), которые записываются самостоятельно через определенные промежутки времени. На основании полученных данных строится график в координатах $t, ^\circ\text{C} - \tau, \text{с}$.

Тепловые эффекты рассчитывают по изменению температуры Δt при реакции в калориметре, определив тепловую постоянную калориметра K . Последняя величина представляет собой сумму произведений теплоемкостей тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене, на их массу

$$K = \sum m_i c_i, \quad (2.5)$$

где m_i – массы отдельных частей прибора и жидкости; c_i – удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.

Таким образом, величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1° . Величину K можно вычислить приближенно как сумму теплоемкостей стакана, мешалки, воды или раствора. Точнее определяют K непосредственным измерением теплоемкости, нагревая калориметр теплом, получаемым за счет химической реакции, например, по известной теплоте растворения соли, и измеряя изменение температуры. Чтобы нагреть систему на Δt , необходимо сообщить ей количество теплоты ΔH

$$\Delta H = \frac{K \Delta t M}{g}, \quad (2.6)$$

где ΔH – теплота растворения соли, кДж/моль; M – молярная масса соли, г/моль; g – навеска соли, г.

Для определения истинного изменения температуры Δt используют графический метод. Весь калориметрический процесс делят на три пе-

риода: 1) предварительный период – 5 мин; 2) главный период, соответствующий протеканию термохимического опыта; 3) заключительный период – 5 мин. В калориметре, подготовленном для проведения калориметрического опыта, наблюдают каждые 30 с за температурой, которая изменяется в результате обмена с окружающей средой. Когда установится равномерный ход температуры, т.е. когда изменения температуры через каждые 30 с станут одинаковыми, начинают записывать температуру через каждые 30 с (предварительный период). Производят 10 отсчетов, на одиннадцатом отсчете начинают растворение соли, не выключая секундомера и не прерывая записи температуры. Размешивают раствор и продолжают запись температуры (главный период). По окончании главного периода, когда ход температуры снова станет равномерным (заключительный период), делают еще 10 отсчетов и опыт заканчивают.

По полученным данным строят график (рис. 2.2) на миллиметровой бумаге, откладывая на оси абсцисс время τ , а на оси ординат – температуру t .

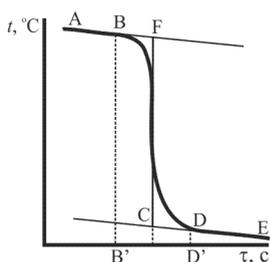


Рис. 2.2. Графический метод определения истинного изменения температуры в калориметре при термохимическом процессе

После нанесения на график всех опытных данных при эндотермическом процессе получится кривая типа $ABDE$, где AB – предварительный период, $BCDE$ – главный, DE – заключительный.

Прямые AB и DE экстраполируют, первые точки главного и конечного периодов проектируют на ось абсцисс. Получившийся отрезок $B'D'$ делят пополам и из середины восстанавливают перпендикуляр; отрезок перпендикуляра CF между экстраполированными

прямыми AB и DE дает истинное значение Δt , °.

Порядок выполнения эксперимента

1. В калориметрический стакан налейте отмеренное количество дистиллированной воды (150 мл).
2. Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки и включите в розетку 220 В блок питания.
3. Нажмите кнопку включения на блоке питания.
4. Нажмите и удерживайте в течение 2 с кнопку «ВКЛ» на измерительном преобразователе «ЭКСПЕРТ-001-3». Первая надпись на ж/к дисплее измерительного преобразователя «ЭКСПЕРТ-001-3» показывает

уровень зарядки собственных аккумуляторов преобразователя. При проведении работы необходимо, чтобы прибор был подключен к сети через сетевой адаптер.

5. Вращая ручку включения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости вращения сердечника магнитной мешалки.

6. Кнопками «стрелка влево» или «стрелка вправо» выберите режим «ТЕРМОМЕТР».

7. Начните выполнение опыта, нажав кнопку «ИЗМ». На дисплее появятся данные работы секундомера, работающего в режиме прямого отсчета времени, и значения температуры в калориметрическом стакане.

8. При работе в ручном режиме записывайте в рабочий журнал показания температуры через каждые 30 с в течение пяти минут. Если измерения показывают, что в течение 5 мин температурные изменения достаточно равномерны и невелики, начинайте эксперимент.

9. В определенный момент времени, отметив его в рабочем журнале, высыпьте в калориметрический стакан через сухую воронку приготовленную навеску соли.

10. За счет растворения соли происходит быстрое изменение температуры, поэтому, пока наблюдается изменение температуры, фиксируйте значения температуры через возможно малые промежутки времени (каждые 5–10 с).

11. После того, как растворение соли закончится, изменение температуры замедлится, и температурный ход снова станет равномерным, продолжайте измерения температуры через 30 с еще в течение 5 мин.

12. Нажмите клавишу «ОТК» на клавиатуре измерительного преобразователя «ЭКСПЕРТ-001-3».

13. Данные температурных измерений (п. 8–11) представьте в виде таблицы 2.1.

Таблица 2.1

Данные калориметрического опыта по растворению соли в воде

τ , с	30	60	90	120	150	180	210	240	и т.д.
t , °C									

14. Результаты температурных измерений представьте в виде графика (рис. 2.2). По графику определите *изменение температуры в результате реакции растворения соли*.

15. *Рассчитайте значение постоянной калориметра по формуле (2.6).* Для определения постоянной калориметра взять значение интегральной теплоты растворения в справочнике (например, для 0,1 М КСl при 25°C

$\Delta H = 17,55$ кДж/моль). Навеску KCl при этом следует рассчитать с учетом массы воды в стакане калориметра.

16. *Определите тепловой эффект реакции растворения соли*, заданной преподавателем (например, KCl, KNO₃, NaNO₃).

Вопросы к работе

1. Сформулируйте первый закон термодинамики. Что такое теплота, работа, внутренняя энергия? Какие из этих величин являются функциями состояния?

2. Каково правило знаков в термодинамике при обмене теплоты с окружающей средой?

3. Что такое теплоемкость, как связаны между собой различные виды теплоемкости?

4. Закон Гесса – следствие первого закона термодинамики. Обоснуйте это утверждение.

5. В чем значение закона Гесса для теории и практики? Как можно определить калорийность пищевых продуктов?

6. Какие следствия из закона Гесса известны, в чем их значение?

7. Что называется интегральной и дифференциальной теплотами растворения?

8. Что такое постоянная калориметра, в чем ее физический смысл и каковы методы определения?

9. Как правильно найти изменение температуры в процессе растворения соли?

Работа № 3. Определение теплоты испарения жидкости

Теоретическая часть

Рассматриваемые в химии системы могут быть гомогенными и гетерогенными. Система является *гомогенной*, если каждый ее параметр имеет во всех частях системы одинаковое значение. Системы, состоящие из нескольких фаз, называются *гетерогенными*. Фазовым переходом, или фазовым превращением, называется переход вещества из одной фазы в другую. Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а протекают лишь процессы перехода компонентов из одной фазы в другую, называются фазовыми. Кипение, замерзание связано с изменением состояния систе-

мы без изменения химического состава. Графически это равновесие изображается кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры.

Одним из важнейших свойств жидкости является давление ее насыщенного пара, характеризующее способность жидкости к испарению. Тепловое движение молекул ведет к отрыву их от поверхности жидкости и переходу в газовую фазу. Однако такой отрыв может произойти, если кинетическая энергия молекул будет больше энергии взаимодействия между молекулами жидкости. Часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, впоследствии снова конденсируется, другая же часть остается в газообразной фазе. Таким образом, на поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: испарение и конденсация. Если эти процессы осуществляют в замкнутом пространстве, то скорости испарения и конденсации выравниваются, и между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия. Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости, называется *давлением насыщенного пара*.

Давление насыщенного пара зависит от температуры, формы кривизны поверхности и наличия электрического заряда. Если при разных температурах измерять давление пара над жидким веществом, то результаты измерений дают *кривую испарения*, или кипения (рис. 3.1). Кривая снизу ограничена областью метастабильного состояния переохлажденной жидкости, а сверху – критической точкой. Все кривые испарения имеют общую форму, характеризующуюся выпуклостью к оси температур, т.е. *температурный коэффициент давления* любого вещества dp/dT всегда положительная величина при любой температуре.

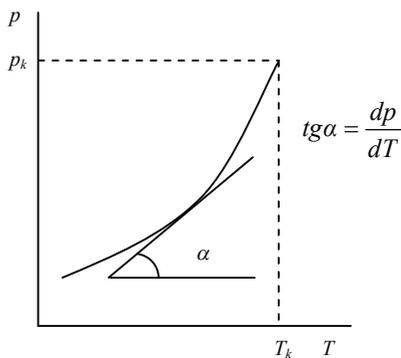


Рис. 3.1. Кривая испарения

Аналитическая зависимость давления насыщенного пара от температуры для плоской поверхности описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (3.1)$$

где ΔH – теплота фазового перехода, Дж/моль; ΔV – изменение молярного объема при переходе из фазы 1 в фазу 2. Производная dp/dT указывает на соотношение температуры и давления при сохранении равновесия между обеими фазами.

Для процессов испарения и сублимации уравнение (3.1) связывает изменение давления пара с температурой dp/dT и изменение объема и тепловой эффект процесса, а для процессов плавления и полиморфного превращения – изменение температуры перехода с давлением dT/dp и соответствующее изменение объема и тепловой эффект. При испарении или возгонке уравнение (3.1) можно упростить, сделав допущения: 1) $V_{\text{п}} \gg V$ (V – молярный объем жидкости или кристалла), поэтому можно пренебречь в знаменателе величиной V ; 2) пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов.

С учетом данных допущений уравнение (3.1) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.2)$$

где ΔH – теплота испарения или возгонки, Дж/моль.

Если теплота испарения не зависит от температуры, то после интегрирования при постоянных ΔH и R уравнение (3.2) примет вид

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}. \quad (3.3)$$

Уравнение (3.3) отвечает линейной зависимости $\ln p$ от $1/T$, по тангенсу угла наклона прямой можно определить теплоту фазового перехода, т.к. $\Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол, образованный прямой и осью абсцисс.

Цель работы: изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры и определение молярной теплоты испарения легколетучей жидкости.

Принадлежности к работе: установка для определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей. Для опытного измерения давления насыщенного пара можно взять метанол, ацетон, хлороформ, четы-

рехлористый углерод, этилацетат и другие легкокипящие жидкости (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работ. Схема установки для определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей приведена на рис. 3.2.

В сосуд (1) налито примерно 30 мл исследуемой жидкости. Сосуд

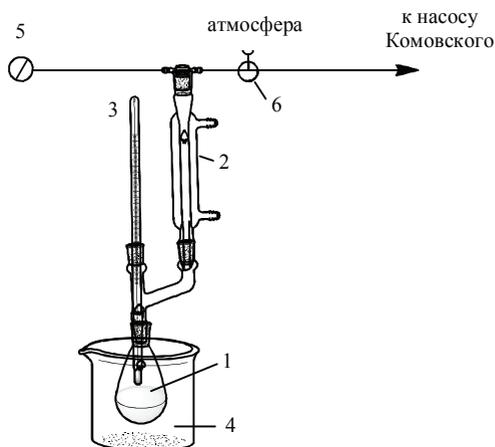


Рис. 3.2. Схема установки для определения давления насыщенного пара

снабжен обратным холодильником (2) для конденсации паров и термометром (3). Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости, в сосуд (1) помещают капилляры. Сосуд с исследуемой жидкостью погружается в водяную баню (4). Обратный холодильник (2) при помощи трехходового крана (6) сообщается со всей остальной системой, состоя-

щей из вакуумметра (5), с помощью которого можно измерять разрежение в системе, и насоса Комовского, с помощью которого создают разрежение в системе.

Измерение целесообразно производить, переходя от максимального к минимальному разрежению в системе.

Перед тем, как создавать разрежение, трехходовой кран (6) ставят в такое положение, при котором установка сообщается только с насосом Комовского. При помощи насоса создают максимальное разрежение в системе (указанное преподавателем).

Проверяют герметичность системы, изолируя систему с помощью крана (6) от насоса и внешней среды. Если разрежение в системе не меняется в течение 5 мин, можно приступать к измерениям. Пускают воду в обратный холодильник, начинают нагревать водяную баню.

Когда жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения при данном показании вакуумметра. Затем давление в системе увеличивают

путем перевода крана (6) на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему поступает воздух. Определяют температуру кипения при новом давлении. Необходимо провести 8–10 таких измерений, последнее измерение – при атмосферном давлении.

После окончания эксперимента необходимо с помощью крана (6) соединить систему с внешней средой во избежание засасывания масла из насоса.

Давление насыщенного пара рассчитывают по формуле

$$p = p_{\text{бар}}(1 - \alpha), \quad (3.4)$$

где $p_{\text{бар}}$ – барометрическое давление, α – показания вакуумметра.

Полученные результаты представить в виде таблицы 3.1.

Таблица 3.1

Данные определения давления насыщенного пара ($p_{\text{бар}} = \dots$ Па)

№	α	$t, ^\circ\text{C}$	$T=t+273, \text{K}$	$1-\alpha$	$p=p_{\text{бар}}(1-\alpha), \text{Па}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln p$

На основании опытных данных находят теплоту парообразования ΔH исследуемой жидкости, строя зависимость $\ln p = f(1/T)$ в соответствии с линейной формой уравнения Клапейрона–Клаузиуса (рис. 3.3). Длины отрезков a и b для расчета тангенса наклона прямой необходимо взять с учетом масштаба.

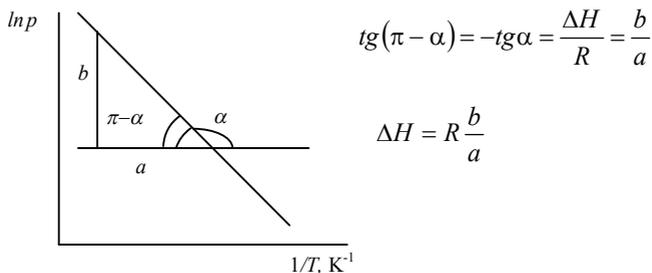


Рис. 3.3. Зависимость $\ln p = f(1/T)$

Изменение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения рассчитывают по формуле (3.5)

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}. \quad (3.5)$$

Сравнить полученные значения ΔH_n° и ΔS° с табличными данными при стандартных условиях.

Вопросы к работе

1. Дайте определение понятиям «фаза», «гомогенные системы», «гетерогенные системы».
2. Что называется теплотой испарения жидкости, от каких факторов зависит эта величина?
3. Что называется давлением насыщенного пара, от чего оно зависит?
4. Получите уравнение Клапейрона–Клаузиуса для процессов испарения и возгонки (уравнение (3.2) из (3.1)).
5. Как можно графически определить теплоту испарения?

Работа № 4. Изучение скорости разложения перекиси водорода газометрическим методом

Теоретическая часть

Для гомогенных химических реакций *скорость реакции* w при постоянстве объема системы равна изменению концентрации любого вещества, участвующего в реакции, в единицу времени. Причем для исходных веществ это изменение берется со знаком «минус», а для продуктов – со знаком «плюс», так что скорость химической реакции – величина положительная.

Зависимость скорости химической реакции w от концентрации реагирующих веществ дается *основным постулатом химической кинетики*: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Так, для реакции

$$aA + bB \xrightarrow{k} cC + dD$$
$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k[A]^{n_1} [B]^{n_2}. \quad (4.1)$$

Показатели степеней (n_1 , n_2) в математической записи основного постулата химической кинетики называются *частными порядками* или *порядками реакции* по данному компоненту. Сумма частных порядков дает

общий порядок реакции, который обычно называют просто *порядок реакции* и обозначают n : $n = n_1 + n_2$. Частные порядки могут совпадать со стехиометрическими коэффициентами участвующих в реакции веществ, но в общем случае эти величины не совпадают, существует довольно много методов определения порядка реакции – важной кинетической характеристики процесса. Коэффициент пропорциональности k в уравнении основного постулата химической кинетики – *константа скорости реакции*, численно равная скорости реакции при концентрациях исходных веществ, равных единице.

Константа скорости реакции зависит от природы системы и от температуры. О скорости реакции можно судить не только по изменению концентрации компонента, но и по изменению физического свойства, если существует и известна связь концентрация – физическое свойство.

Графические зависимости «концентрация участвующего в реакции вещества как функция времени» или «физическое свойство (например, оптическая плотность, электрическая проводимость, вязкость и др.) как функция времени» называются кинетическими кривыми.

Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства, быстрого и точного его анализа. Определение концентрации вещества в реакционной смеси выполняют либо с помощью химического анализа, либо методами физико-химического анализа, основанными на изменении какого-нибудь свойства реакционной смеси в процессе реакции. Такими свойствами являются плотность, вязкость, электропроводность, тепловой эффект реакции, спектры, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, угол вращения плоскости поляризации и др.

В случае применения химических методов при изучении скорости процесса обычно отбираются пробы из реакционной смеси. Затем реакция в пробе резко замедляется путем или охлаждения, или добавления инертного растворителя. Часто для остановки реакции в пробе добавляют вещество, которое быстро взаимодействует с одним из реагентов. Анализ выполняют объемным (реже весовым) методом.

Основными недостатками химических методов измерения скорости являются: 1) трудоемкость, связанная с химическим анализом большого количества проб реагирующей системы; 2) отбор пробы из реагирующей системы не желателен, т.к. он является по существу вмешательством экс-

периментатора в наблюдаемый процесс и может привести к его искажению; 3) с помощью химического метода невозможно изучать кинетику быстрых реакций, так как смешение реагентов, отбор проб и остановка реакции требуют некоторого времени (несколько секунд).

В физико-химических методах изучения скорости реакций производится непрерывное измерение какого-либо свойства реагирующей системы с помощью современных приборов. Величина этого свойства часто автоматически записывается на диаграммной ленте самописца или фотографируется с экрана осциллографа. Некоторые физико-химические методы (метод остановленной струи, метод температурного скачка и др.) позволяют изучать скорость химических реакций со временем полупревращения милли- и микросекунды.

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов изменения скорости химических реакций является применение катализаторов.

Катализ характеризуется увеличением скорости химических реакций в присутствии веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участвующими в реакции веществами, но восстанавливающих свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Примерами катализаторов могут служить Ni в реакциях гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного ангидрида, ферменты в различных биохимических процессах.

Для катализаторов характерна селективность (избирательность) действия: способность ускорять одно из нескольких термодинамически возможных направлений реакции.

Концентрация катализатора всегда мала, но в первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Все каталитические реакции по признаку принадлежности катализатора и исходных веществ делятся соответственно на гомогенные и гетерогенные. В последнее время особое внимание уделяется высокоэффективному ферментативному катализу. Если катализатор и реакционная смесь образуют единую фазу, то в системе протекает гомогенная каталитическая реакция – катализ гомогенный. Когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и между ними существует поверхность раздела, такой вид катализа называется гетерогенным.

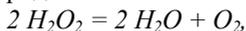
Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора, поэтому активность твердого катализатора зависит от свойств поверхности (площади, строения).

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердых катализаторов. Такие вещества называются каталитическими ядами. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества подвергают предварительной очистке от каталитических ядов, а отравленные катализаторы регенерируют.

Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действия катализаторов, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются промоторами, механизм их действия связан с изменением структуры катализатора. Платиновые катализаторы, например, часто промотируют добавки *Fe*, *Al* и др.

Распад перекиси водорода в водном растворе ускоряется многими ионами, например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

Для реакций, в ходе которых изменяется количество вещества в газовой фазе, особенно удобным и надежным методом контроля за скоростью реакции является газометрический метод. Суммарное уравнение разложения перекиси водорода записывается так

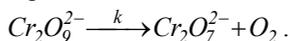


т.е. по нарастанию давления в системе или по изменению объема системы при постоянном давлении можно следить за кинетикой разложения перекиси водорода.

Гомогенно-каталитическое разложение перекиси водорода проходит в две стадии. На первой стадии реакция обратима, образуется промежуточное соединение



которое далее необратимо распадается с выделением кислорода



Полагая, что лимитирующей стадией процесса является относительно медленный распад промежуточного соединения, общую скорость процесса можно считать пропорциональной концентрации промежуточного вещества, т.е.

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = kC_{Cr_2O_9^{2-}}, \quad (4.2)$$

где k – константа скорости второй стадии реакции. Концентрацию промежуточного вещества можно найти, используя константу равновесия первой стадии.

$$K_c = \frac{C_{Cr_2O_9^{2-}}}{C_{H_2O_2}^2 (C_{Cr_2O_7^{2-}}^\circ - C_{Cr_2O_9^{2-}})}, \quad (4.3)$$

где K_c – константа равновесия первой стадии;

$C_{Cr_2O_7^{2-}}^\circ$ – концентрация катализатора до начала реакции;

$(C_{Cr_2O_7^{2-}}^\circ - C_{Cr_2O_9^{2-}})$ – концентрация катализатора при равновесии.

Вода находится в большом избытке и ее концентрацию можно считать постоянной. Из уравнения (4.3) получим

$$C_{Cr_2O_9^{2-}} = \frac{K_c C_{H_2O_2}^2}{1 + K_c C_{H_2O_2}^2} C_{Cr_2O_7^{2-}}^\circ, \quad (4.4)$$

откуда

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k \frac{K_c C_{H_2O_2}^2}{1 + K_c C_{H_2O_2}^2} C_{Cr_2O_7^{2-}}^\circ. \quad (4.5)$$

Количество выделившегося кислорода (моль) рассчитывается по формуле

$$n_{O_2}^t = \frac{(p_{бар} - p_{H_2O}) V_{O_2}}{RT \cdot 10^6}, \quad (4.6)$$

где $p_{бар}$ – барометрическое давление, Па; p_{H_2O} – упругость водяного пара при температуре опыта, Па; V_{O_2} – объем кислорода, мл; T – температура опыта, К.

Концентрация перекиси водорода (моль/л) в растворе рассчитывается по формулам:

$$C_{H_2O_2}^t = \frac{2(n_{O_2}^\infty - n_{O_2}^t) \cdot 1000}{V_{H_2O_2} + V_{K_2Cr_2O_7}}, \quad (4.7)$$

$$C_{H_2O_2}^\circ = \frac{2n_{O_2}^\infty \cdot 1000}{V_{H_2O_2} + V_{K_2Cr_2O_7}}, \quad (4.8)$$

где $n_{O_2}^\infty$ – количество кислорода, соответствующее окончанию реакции, моль; $n_{O_2}^t$ – количество кислорода в данный момент времени, моль; $V_{K_2Cr_2O_7}$ – объем катализатора, мл; $V_{H_2O_2}$ – объем исходной перекиси водорода, мл; $C_{H_2O_2}^\circ$, $C_{H_2O_2}^t$ – концентрация перекиси водорода в момент времени t_0 и t , моль/л.

Построив график в координатах $C_{H_2O_2} = f(t)$, методом графического дифференцирования полученной кривой определяют 8–10 значений средней скорости процесса (рис. 4.1).

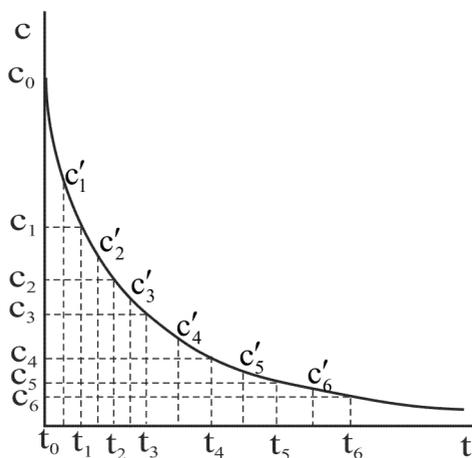


Рис. 4.1. Графическое дифференцирование кинетической кривой $C_{H_2O_2} = f(t)$

Для нахождения средней скорости w_i в различных точках кинетической кривой $C_{H_2O_2} = f(t)$ необходимо ось времени (t) разделить на отрезки Δt_i (их можно брать неодинаковыми) и найти соответствующие им изменения концентрации ΔC_i :

$$w_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t_i}, \quad (4.9)$$

т.е.

$$w_1 = -\frac{\Delta C_1}{\Delta t_1} = -\frac{C_1 - C_0}{t_1 - t_0}, \quad (4.9^a)$$

$$w_2 = -\frac{\Delta C_2}{\Delta t_2} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (4.9^b)$$

и т.д.

Скорость w_i обычно относят к средней точке отрезка Δt_i , поэтому отрезок Δt_i делят пополам и, восстановив перпендикуляр, определяют концентрацию C'_i , к которой относится найденное w_i . В результате графического дифференцирования получают серию значений концентраций перекиси водорода (C'_1, C'_2 и т.д.) и соответствующие этим концентрациям скорости реакции (w_1, w_2 и т.д.).

Уравнение (4.1) для изучаемой реакции принимает вид

$$w = kC_{H_2O_2}^n, \quad (4.10)$$

где n – порядок реакции по перекиси водорода. Линейная форма этого уравнения

$$\ln w = \ln k + n \ln C_{H_2O_2} \quad (4.11)$$

дает возможность, построив прямую в координатах $\ln w = f(\ln C_{H_2O_2})$, найти значение порядка и константы скорости реакции разложения перекиси водорода (рис. 4.2).

Реакция протекает в две стадии, следовательно, ее порядок может быть дробным.

Цель работы: определение порядка реакции и константы скорости реакции разложения перекиси водорода.

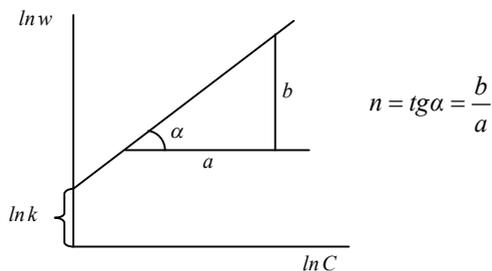


Рис. 4.2. Зависимость $\ln w = f(\ln C_{H_2O_2})$

Принадлежности к работе: термостат, 3%-ный раствор перекиси водорода, 0,25 М раствор $K_2Cr_2O_7$, измерительная система, водяная баня.

Порядок выполнения работы. Реакционный сосуд (1) резиновым шлангом соединен с измерительной системой (рис. 4.3). Измерительная система

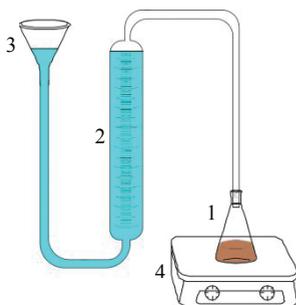


Рис. 4.3. Измерительная система газометрического метода

состоит из газометрической бюретки (2) с уравнительной склянкой (3). Уравнительная склянка нужна для того, чтобы отсчеты измерений производить при одном и том же давлении (атмосферном). Уравнительная склянка сообщается с бюреткой при помощи резинового шланга. Для перемешивания в реакционном сосуде (1) реагентов используется аппарат для встряхивания (4). Принцип работы данного устройства предельно прост: на штатив прибора (4) устанавливается реакционный сосуд (1),

затем устройство включается переключением тумблера и при помощи ручки-регулятора выбирается необходимая частота колебаний.

Прежде, чем приступить к работе, необходимо:

1. Тщательно хромовой смесью и дистиллированной водой промыть реакционный сосуд.
2. Привести с помощью уравнительной склянки уровень жидкости в бюретке к нулю.
3. Проверить установку на герметичность, для чего опустить уравнительную склянку ниже уровня бюретки. Уровень воды в бюретке при

этом несколько опустится и установится на некотором значении. Если положение не изменится в течение 3 мин, установку можно считать герметичной. В противном случае уровень воды в бюретке будет непрерывно расти.

Опыт проводится следующим образом: в чистый реакционный сосуд (1) заливают определенное количество 3%-ного раствора перекиси водорода (5–7 мл); далее необходимо быстро прилить 0,25 М раствор бихромата калия (5–7 мл), установить реакционный сосуд (1) на штатив прибора (4) и пустить секундомер. Отсчет времени ведут через 10–15 с до тех пор, пока реакция практически прекратится. После этого реакционный сосуд (1) помещают в кипящую баню и выдерживают до полного разложения перекиси водорода. После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд (1) охладить до комнатной температуры и замерить уровень жидкости в бюретке. В ходе измерений объема кислорода уровень жидкости в газометрической бюретке (2) должен быть равен уровню жидкости в уравнительной склянке (3), т.е. газ собирается при постоянном давлении.

Полученные результаты представить в виде таблицы 4.1.

Таблица 4.1

Данные газометрического метода ($T_{опыта} = \dots$ К, $p_{бар} = \dots$ Па, $p_{H_2O} = \dots$ Па)

t , с	V_{O_2} , мл	$n_{O_2}^t$, моль (по (4.6))	$C_{H_2O_2}^t$, моль/л (по (4.7) и (4.8))
0			
10			
20			
...			
∞			

По данным таблицы 4.1 строится кинетическая кривая $C_{H_2O_2} = f(t)$ и проводится ее графическое дифференцирование (см. рис. 4.1), результаты которого сводятся в таблицу 4.2.

Таблица 4.2

Данные графического дифференцирования кинетической кривой $C_{H_2O_2} = f(t)$

№	$w_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t_i}$, моль/(л·с) (по (4.9))	C_i' , моль/л	$\ln w_i$	$\ln C_i'$
1				
2				
...				

Построив зависимость $\ln w = f(\ln C_{H_2O_2})$ (см. рис. 4.2), найти значения константы скорости реакции разложения перекиси водорода при температуре опыта и порядок реакции.

Вопросы к работе

1. Что называется скоростью реакции, от каких факторов зависит скорость?
2. Что называется порядком и молекулярностью химической реакции, как связаны эти величины между собой?
3. Дайте определение понятиям: катализ, катализатор, селективность, каталитические яды.
4. Сформулируйте общие принципы катализа.
5. Что называется механизмом реакции?
6. Каков механизм реакции разложения перекиси водорода?
7. Что называется лимитирующей стадией сложной химической реакции?
8. Как графически определить константу скорости и порядок реакции разложения перекиси водорода?

Работа № 5. Изучение зависимости электрической проводимости растворов электролитов от концентрации. Определение константы диссоциации слабой кислоты

Теоретическая часть

Электролитами называют вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы – электрически заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию в этих средах. Количество ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении закона электронейтральности, в соответствии с которым сумма положительных зарядов должна быть равна сумме отрицательных. Таким образом, несмотря на наличие ионов, раствор остается электронейтральным.

Электролиты обычно подразделяются на сильные и слабые, иногда выделяют группу электролитов средней силы, занимающую некоторое среднее положение. К сильным электролитам относят вещества, полностью распадающиеся на ионы при растворении. Обычно это соединения,

решетка которых построена из ионов (например, NaCl, CaBr₂) или водные растворы минеральных кислот (HCl и т.д.). Слабые электролиты распадаются на ионы лишь частично. К слабым электролитам относят водные растворы аммиака, многих органических кислот (винной, уксусной и т.д.).

Для количественной оценки полноты диссоциации используется степень диссоциации, которая является отношением числа молекул N_D , распавшихся на ионы в результате диссоциации, к общему числу исходных молекул электролита N

$$\alpha = \frac{N_D}{N}. \quad (5.1)$$

Степень диссоциации сильных электролитов близка к 1, у слабых электролитов $\alpha \ll 1$; α зависит от природы системы, температуры, концентрации.

Для слабых электролитов, диссоциирующих по схеме $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ константа электролитической диссоциации равна

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (5.2)$$

Соотношение (5.2) называется *законом разведения Оствальда*. Оно справедливо для разбавленных растворов, когда силами межоионного взаимодействия можно пренебречь.

В растворах сильных электролитов наблюдаются значительные отклонения от соотношения (5.2); такие системы характеризуются значительно более высокой концентрацией ионов, чем растворы слабых электролитов, меньшими расстояниями между ионами и более сильными взаимодействиями между ними.

Ионы в растворе электролитов являются переносчиками электричества. Количество электричества, переносимое в растворе ионами, является сложной функцией от количества ионов, их заряда и скорости. Скорость, в свою очередь, зависит от природы иона, вязкости раствора, температуры и градиента потенциала.

Способность веществ проводить электрический ток характеризуется электрической проводимостью. Электрическая проводимость K рассчитывается по формуле

$$K = \frac{I}{R} = \kappa \frac{s}{l}, \quad (5.3)$$

где s – площадь поперечного сечения проводника; l – его длина; R – сопротивление; κ (каппа) – удельная электрическая проводимость, т.е. электрическая проводимость раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 , которые отстоят друг от друга на 1 см .

Размерность электрической проводимости – Ом^{-1} (Ом^{-1} называется «Сименс», обозначается См), размерность удельной электрической проводимости – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$).

Для исследования поведения ионов в растворе гораздо удобнее пользоваться не удельной, а молярной электрической проводимостью (λ). *Молярная электрическая проводимость* – это электрическая проводимость объема электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей измерения молярной электрической проводимости является $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ($\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$) или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ ($\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$). Молярная электрическая проводимость λ рассчитывается по формуле

$$\lambda = \kappa \cdot V, \quad (5.4)$$

где V – разведение, объем раствора в см^3 , содержащий 1 моль растворенного вещества. Эта зависимость может быть выражена через концентрацию

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (5.5)$$

где C – концентрация раствора в моль/л.

Удельная и молярная электрические проводимости растворов электролитов зависят от концентрации. Молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления и достигает некоторого предельного значения. Предельное значение молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении называется электрической проводимостью при бесконечном разведении и обозначается λ_0 . Согласно *закону независимого движения ионов в разбавленных растворах (закон Кольрауша)*

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \quad (5.6)$$

где λ_0^+ и λ_0^- – ионные электрические проводимости (подвижности) при бесконечном разбавлении. Значения подвижностей ионов в бесконечно разбавленном растворе табулированы.

В растворах слабых электролитов межмолекулярные взаимодействия гораздо слабее, чем в растворах сильных электролитов, для них выполняется соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha. \quad (5.7)$$

Соотношение (5.7) называется *уравнением Аррениуса*. Оно позволяет определить степень диссоциации слабых электролитов из измерений электропроводности.

Цель работы: определить константу диссоциации уксусной кислоты на основе изучения зависимости электрической проводимости от концентрации.

Приборы и реактивы: растворы уксусной кислоты, хлорида калия, измерительная система, ячейка для измерения электрической проводимости с платиновыми электродами.

Порядок выполнения работы. Измерение электрической проводимости раствора основано на нахождении величины его сопротивления электрическому току методом компенсации, т.е. сравнением неизвестного сопротивления с известным.

Схема установки для определения электрической проводимости приведена на рис. 5.1.

Передвигая контакт (2) по проволоке реохорда (1), находят такое положение контакта (в), когда нуль-инструмент (5) покажет отсутствие тока в мостике вг. Этому положению контакта соответствует равенство потенциалов в точках в и г; следовательно, падение потенциала на участке аг должно быть равным падению потенциала на участке ав. Также должны быть равными падения потенциалов на участках бг и вб.

Из закона Кирхгофа следует, что в момент компенсации справедливо соотношение

$$\frac{R_m}{R_x} = \frac{ав}{вб}, \quad (5.8)$$

где R_m и R_x – соответственно сопротивление магазина сопротивлений и исследуемого раствора, $ав$ и $вб$ – длины плеч реохорда при компенсации.

При сборке установки (см. рис. 5.1) необходимо тщательно зачистить и укрепить все контакты. Во избежание возникновения индукционных токов соединительные провода должны быть прямыми.

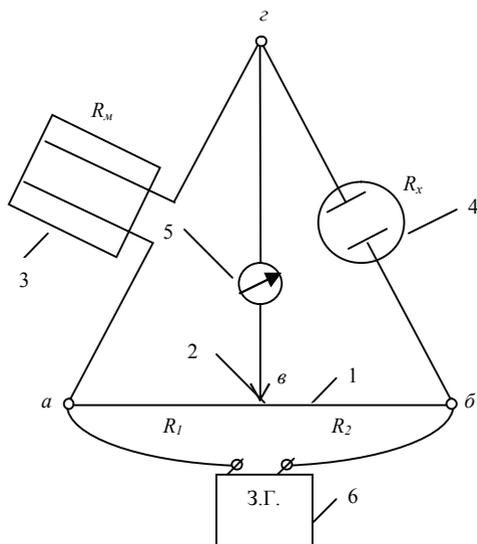


Рис. 5.1. Схема установки для определения электрической проводимости:

- 1 – реохорд; 2 – подвижный контакт; 3 – магазин сопротивлений; 4 – сосуд с раствором; 5 – нуль инструмент (осциллограф или низкоомный телефон); 6 – звуковой генератор

Из формулы (5.8) находим сопротивление раствора

$$R_x = R_m \frac{\phi b}{a \nu} . \quad (5.9)$$

Из (5.3) следует

$$\kappa = \frac{\phi}{R_x} , \quad (5.10)$$

где $\phi = \frac{l}{s}$ – постоянная электролитической ячейки.

Для определения постоянной электролитической ячейки применяют стандартные растворы, удельные электрические проводимости которых

известны для широкого диапазона температур (например, разбавленные растворы KCl).

Раствором KCl (0,01 М или 0,1 М) ополоснуть ячейку, залить в нее 20 мл этого раствора и измерить на компенсационной схеме сопротивление раствора. При измерении следует подобрать 3 сопротивления R_m , при которых точка компенсации находится в средней части шкалы реохорда, и для каждого значения R_m рассчитать R_x .

Полученные результаты представить в виде таблицы 5.1.

Таблица 5.1

Данные компенсационного метода для раствора KCl
($T_{опыта} = \dots$ К, $\kappa_{KCl} = \dots$ Ом⁻¹·см⁻¹)

Раствор	R_m , Ом	av , см	$вб = 100 - av$, см	R_x , Ом (по (5.9))

\bar{R}_x , Ом

Константу ячейки вычислить по формуле

$$\varphi = \kappa_{KCl} \cdot \bar{R}_x. \quad (5.11)$$

Затем раствор KCl вылить, ячейку тщательно промыть дистиллированной водой, ополоснуть 2–3 раза исследуемым раствором (0,01 М, 0,02 М и 0,1 М CH₃COOH, в ячейку помещать по 20 мл раствора) и определить R_x для растворов уксусной кислоты. Сопротивления на магистине сопротивлений подбирают так, чтобы при компенсации подвижной контакт находился посередине шкалы реохорда (при этом ошибка в определении R_x минимальна). Измерения для каждой концентрации проводят трижды.

Полученные результаты для каждого исследуемого раствора уксусной кислоты представить в виде таблицы 5.2.

Таблица 5.2

Данные компенсационного метода для исследуемого раствора уксусной кислоты

Раствор	R_m , Ом	av , см	$вб = 100 - av$, см	R_x , Ом (по (5.9))

\bar{R}_x , Ом

По соотношению (5.10) рассчитать значения удельной электрической проводимости растворов уксусной кислоты. Далее по формуле (5.5) рас-

считать λ , по формуле (5.7) найти α для растворов уксусной кислоты (λ_0 рассчитать по (5.6), используя справочные данные, приведенные в *Приложении 2*); по формуле (5.2) найти значение $K_{дис}$ и сравнить его с табличным значением при температуре опыта.

Полученные результаты для исследуемых растворов уксусной кислоты представить в виде таблицы 5.3.

Таблица 5.3

Удельная и молярная электрические проводимости, степень диссоциации, константа диссоциации для исследуемых растворов уксусной кислоты

$$(T_{опыта} = \dots \text{ К}, \lambda_0 = \lambda_0^{H^+} + \lambda_0^{CH_3COO^-}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2)$$

Раствор	$\kappa, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$	α	$K_{дис}$
0,01 М CH ₃ COOH				
0,02 М CH ₃ COOH				
0,1 М CH ₃ COOH				

Вопросы к работе

1. Что называется электрической проводимостью?
2. Какие величины количественно характеризуют процесс диссоциации?
3. Выведите закон разведения Оствальда.
4. От каких факторов зависит константа диссоциации?
5. Дайте определения удельной и молярной электрической проводимостей.
6. Запишите закон Кольрауша.
7. В чем сущность метода компенсации при определении электрической проводимости?
8. Почему при определении сопротивлений исследуемых растворов нужно использовать один и тот же объем электролита?

Работа № 6. Определение электродвижущей силы элемента Даниэля–Якоби

Теоретическая часть

Гальваническим элементом называется прибор, в котором энергия протекающих химических реакций превращается непосредственно в электрическую. В простейшем случае гальванические элементы состоят

из двух разных металлов, погруженных в растворы электролитов, причем основные процессы протекают при контакте проводников I и II рода.

В гальванических элементах непрерывно протекают окислительно-восстановительные процессы. В результате на электродах гальванического элемента поддерживается разность потенциалов, определяющих ЭДС элемента. Для выяснения вопроса, каким образом химическая энергия в гальванических элементах превращается в электрическую, рассмотрим процессы, протекающие на границе раздела «металл – раствор соли этого металла» (рис. 6.1).

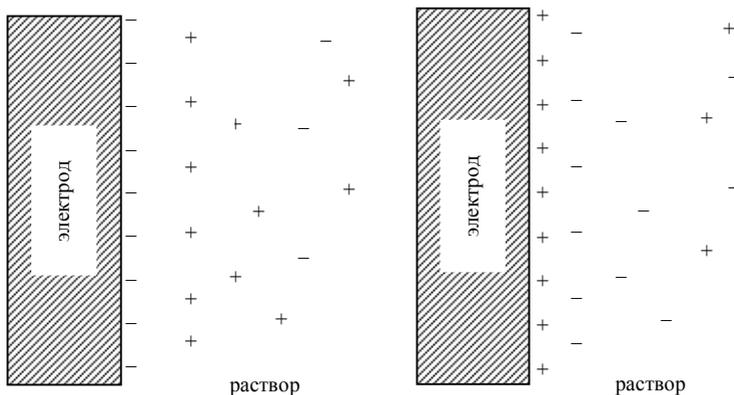


Рис. 6.1. Схема двойного электрического слоя на границе «металл – раствор»

Возможны следующие три случая при равновесии $Me|Me^{n+}$:

1. Если химический потенциал ионов металла в пластинке больше, чем в растворе, то ионы металла выходят из пластинки в раствор, происходит поверхностное растворение металла, отчего на пластинке остаются в избытке электроны, т.е. она заряжается отрицательно, а раствор, прилегающий к пластинке, – положительно. Возникает двойной электрический слой (ДЭС), который является причиной появления скачка потенциала на границе металл – раствор.

2. Если химический потенциал ионов металла в пластинке меньше химического потенциала в растворе, то пластинка заряжается положительно вследствие осаждения на ней ионов металла. Таким образом, на границе раздела различных проводников создаются скачки потенциалов, в результате чего в гальваническом элементе создается ЭДС.

3. Если химические потенциалы ионов в пластинке и растворе равны, то двойной электрический слой не образуется. Растворы такой концентрации получили название *нулевых растворов*, а потенциал электрода в нулевом растворе получил название *потенциала нулевого заряда*.

При работе гальванического элемента химическая энергия реакции, протекающей в нем, переходит в электрическую. Если химическая реакция протекает обратимо, то такой элемент называется обратимым, а полученная в нем работа – максимальной.

В качестве примера обратимого гальванического элемента рассмотрим элемент Даниэля–Якоби (рис. 6.2). Элемент состоит из медного и цинкового электродов, которые погружены соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 .

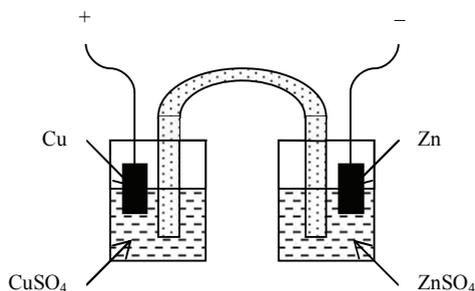


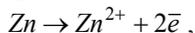
Рис. 6.2. Элемент Даниэля–Якоби

Этот элемент может быть схематически записан в виде

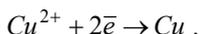


где вертикальные черточки обозначают поверхность раздела «металл – раствор» или «раствор – раствор».

В результате работы элемента на цинковом электроде будут образовываться и переходить в раствор ионы Zn^{2+}



а на медном электроде будут разряжаться ионы Cu^{2+} и осаждаться металлическая медь

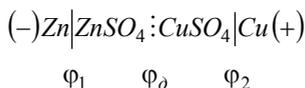


В элементе Даниэля–Якоби во внешней цепи отрицательные заряды – электроны движутся от цинкового электрода к медному. Суммарный химический процесс, протекающий в элементе Даниэля–Якоби, складывается

из отдельных процессов у электродов и выражается уравнением $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента – это максимальная разность потенциалов электродов при обратимой работе элемента.

Для элемента Даниэля–Якоби



будем иметь три скачка потенциала. Два из них: φ_1 , φ_2 – скачки потенциалов на границе соприкосновения металла с раствором (электродные потенциалы); φ_0 – скачок потенциала на границе двух жидкостей (диффузионный потенциал). Наибольшие скачки потенциалов наблюдаются в местах соприкосновения металла с раствором.

Электродный потенциал металлического электрода первого рода выражается уравнением Нернста

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (6.1)$$

где $\varphi_{M^{z+}/M}^{\circ}$ – стандартный потенциал (потенциал, измеренный при $a_{M^{z+}} = 1$ и $T = 298$ К), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z – валентность катиона, F – число Фарадея, $a_{M^{z+}}$ – активность катионов. Значения стандартных электродных потенциалов $\varphi_{M^{z+}/M}^{\circ}$ даны в справочниках.

Между *активностью* ионов в растворе и концентрацией электролита существует следующая связь

$$a_{M^{z+}} = f_{\pm} \cdot c, \quad (6.2)$$

где f_{\pm} – *средний ионный коэффициент активности* (значения для некоторых электролитов при различных концентрациях приводятся в справочниках), c – концентрация электролита.

Подставляя в уравнение (6.1) уравнение (6.2) и числовые значения постоянных величин $R = 8,314$ Дж/(моль·К), $F = 96484,6$ Кл/моль, $T = 298$ К, получим

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg (f_{\pm} c). \quad (6.3)$$

Диффузионный потенциал обуславливается неодинаковыми скоростями движения ионов во внутренней цепи и обычно имеет относительно небольшие значения. В простейшем случае при соприкосновении двух растворов различной концентрации одного и того же электролита AB , распадающегося на ионы A^+ и B^- , диффузионный потенциал может быть определен из уравнения

$$\varphi_{\partial} = \frac{u_A - u_B}{u_A + u_B} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (6.4)$$

где u_A и u_B – абсолютные скорости движения катиона и аниона.

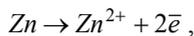
Точно измерить диффузионный потенциал невозможно, т.к. на скорость диффузии ионов кроме состава влияет много побочных факторов. При точных измерениях ЭДС цепи диффузионный потенциал стремятся настолько уменьшить, чтобы он не влиял на величину ЭДС. Одним из наиболее надежных способов уменьшения величины диффузионного потенциала является включение между электролитами солевого мостика. *Солевой мостик* – это трубка, наполненная агар – агаром и насыщенным раствором электролита, у которого подвижность катиона и аниона близки (KCl , NH_4NO_3 , KNO_3). Схематически устранение диффузионного потенциала при помощи солевого мостика обозначается двумя вертикальными черточками



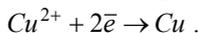
Если диффузионный потенциал устранен, то ЭДС цепи равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов

$$E = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (6.5)$$

В качестве отрицательного полюса элемента условно принимают электрод, на котором происходит процесс окисления с освобождением электронов



а в качестве положительного – электрод, на котором протекает процесс восстановления с поглощением этих электронов



Таким образом, в гальваническом элементе процессы окисления и восстановления протекают раздельно.

Воспользовавшись уравнениями (6.5) и (6.3), получим ЭДС элемента Даниэля–Якоби

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f_{\pm}(CuSO_4) \cdot c_{CuSO_4}}{f_{\pm}(ZnSO_4) \cdot c_{ZnSO_4}}. \quad (6.6)$$

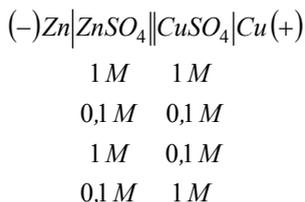
Значения стандартных электродных потенциалов и средних ионных коэффициентов активностей есть в справочнике физико-химических величин (см. Приложение 2).

ЭДС гальванического элемента измеряется компенсационным методом либо с помощью высокоомного потенциометра, внутреннее сопротивление которого очень велико.

Цель работы: измерение ЭДС элемента Даниэля–Якоби при различных концентрациях растворов солей, расчет ЭДС по формуле Нернста и сравнение экспериментальных и расчетных значений ЭДС.

Принадлежности к работе: растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$, медный и цинковый электроды, высокоомный потенциометр.

Порядок выполнения работы. Для определения ЭДС элемента Даниэля–Якоби составить цепи с различными концентрациями растворов солей:



Определить ЭДС указанных гальванических элементов. Результаты вычислений по уравнению (6.6) и экспериментального определения ЭДС внести в таблицу 6.1.

Таблица 6.1

Результаты вычислений и экспериментального определения ЭДС

№	C_{ZnSO_4} , М	C_{CuSO_4} , М	$E_x^{6вч}$, В	$E_x^{экс}$, В	Относительная ошибка, %
1					
2					
3					
4					

Вопросы к работе

1. В чем причины возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор?
2. Что такое гальванический элемент?
3. Какие реакции протекают на положительных и отрицательных электродах элемента Даниэля–Якоби?
4. Чем определяется величина и знак электродного потенциала?
5. Что такое стандартный электродный потенциал?
6. Каковы причины возникновения диффузионного потенциала?
7. Как определить знак электрода в гальванической цепи?

Работа № 7. Получение коллоидных растворов различными методами и определение знака заряда коллоидных частиц

Теоретическая часть

Под коллоидной системой понимают такие дисперсные системы, кинетической единицей которых является не ион и не молекула, а крупные агрегаты, состоящие из большого (десятки, сотни и тысячи) числа молекул. Крупные частицы называют *дисперсной фазой*, а среду, в которой они находятся, – *дисперсионной средой*.

Коллоидный раствор в отличие от истинного, гомогенного раствора называют *золем*. Дисперсионная среда и дисперсная фаза могут быть по агрегатному состоянию и жидкими, и газообразными, и твердыми.

Дисперсные системы, в которых размер частиц дисперсной фазы лежит в пределах 10^{-9} – 10^{-7} м, называются коллоидными или *ультрамикрогетерогенными*. К *грубодисперсным* системам (10^{-7} – 10^{-5} м) относятся суспензии, пены, аэрозоли, эмульсии, порошки. Грубодисперсные системы имеют огромное значение в практической жизни человека. Продукты

питания, сырье, полуфабрикаты относятся к этим системам – творог, сыры, хлеб, мука, какао-порошок, сухое молоко, сливочное масло, соки, шампанское и т.п., хозяйственные товары, начиная с моющих средств, паст, красок и кончая строительными материалами (цемент, алебастр, мел, известь).

В отличие от истинных растворов для золь характерен *эффект Тиндаля*, т.е. рассеяние света мелкими частицами. При пропускании через золь пучка света и фокусировке появляется светлый конус «*конус Тиндаля*», видимый в затемненном помещении (рис. 7.1).

С помощью эффекта Тиндаля можно распознать, является данный раствор коллоидным или истинным. На основе эффекта Тиндаля устроен ультрамикроскоп.

Так как коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и истинными растворами, получать их можно *конденсационными* либо *диспергационными* методами.

Методы диспергирования осуществляются путем дробления веществ до размеров коллоидных частиц. Все эти методы требуют затраты энергии извне.

При дроблении и истирании получаются порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрометров. Этот предел обусловлен тем, что при механическом измельчении происходит и склеивание частиц. Если в систему добавить третий компонент – понизитель твердости (например, сахар, мочевины), который к тому же может являться стабилизатором, то степень дисперсности увеличивается. Однако методами диспергирования редко удастся получить системы, у которых частицы были бы меньше 1 мкм.

В лабораторных и промышленных условиях диспергирование осуществляется в дробилках, жерновах, шаровых и коллоидных мельницах. Такие методы широко применяются в цементной, пищевой, кондитерской промышленности, в производстве минеральных красок, графита, фармацевтических и косметических препаратов.

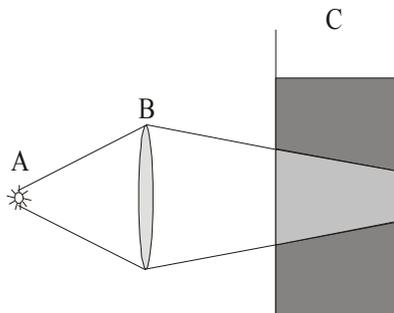


Рис. 7.1. Прохождение луча света через коллоидный раствор:
А – источник света, В – линза,
С – коллоидный раствор

Широко применяется в настоящее время ультразвуковой метод, когда диспергирование осуществляется за счет разрывающих усилий. Таким путем получают органозоли легкоплавких металлов и сплавов, гидрозолы серы, гипса, графита, различных полимеров, гидроксидов металлов.

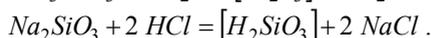
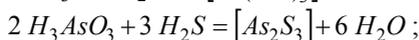
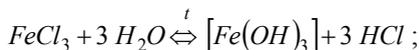
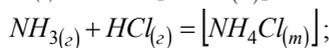
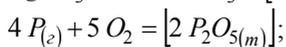
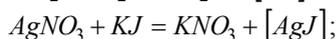
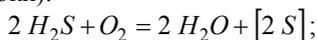
Разработаны электрические методы получения коллоидных систем. Бредигом был предложен метод электрораспыления. Он основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещенными в воду. Вещество электродов распыляется, превращаясь в пар, а затем конденсируется в дисперсионной среде, образуя коллоидные частицы. Этот метод соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов. Дальнейшее усовершенствование этого метода позволяет получать не только гидрозолы, но и органозоли. Полученный этим способом золь гидроксида железа применяют для очистки речной воды, а гидрозолы золота и серебра используют в медицине.

Конденсационные методы делят на физические и химические. Общим для них является процесс возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов, атомов.

К *физическим* относят метод непосредственной конденсации молекул испаряющегося вещества и метод замены растворителя: растворитель, в котором вещество растворяется, образуя истинный раствор, заменяется дисперсионной средой, в которой это вещество нерастворимо.

К *химическим* относят методы получения труднорастворимых веществ при различных химических реакциях (гидролиз, окисление, двойной обмен и т.д.).

Примеры таких реакций (вещество, образующее золь, взято в квадратные скобки):



Диспергационные методы, как правило, дают грубодисперсные системы; размер образующихся при диспергировании частиц зависит как от

способа измельчения, так и от состава и свойств среды, в которой оно осуществляется.

При использовании конденсационных методов образования дисперсных систем в зависимости от условий проведения процесса образования новой фазы могут быть получены как сверхвысокодисперсные (ультрадисперсные) системы с частицами размером в несколько нм, так и более грубодисперсные системы, а также и совершенные по структуре монокристаллические образцы больших размеров. Дисперсность системы, возникающей при образовании новых фаз, определяется соотношением скоростей образования и роста зародышей новой фазы при фазовом переходе.

Особое место при получении коллоидных систем занимает *метод перитизации: переход свежеприготовленного осадка* (коллоидной степени дисперсности) *в раствор*. В этом случае не происходит изменения степени дисперсности частиц осадка, а только их разьединение.

Важными условиями при получении коллоидных систем являются: 1) дисперсная фаза не должна взаимодействовать с дисперсионной средой; 2) должна быть достигнута определенная степень дисперсности; 3) концентрации растворов должны быть минимальными; 4) должны присутствовать вещества-стабилизаторы, обуславливающие устойчивость систем.

Кинетическими единицами коллоидного раствора являются *мицеллы*, электрически нейтральные структуры. Дисперсионная среда содержит растворенные электролиты и неэлектролиты. В центре мицеллы находится скопление большого числа молекул или атомов вещества, образующего золь. На поверхности этого скопления из дисперсионной среды адсорбируются ионы того или иного знака. Если поверхность имеет ионное строение, то, в соответствии с *правилом Панета–Фаянса–Пескова*, она адсорбирует тот ион, который способен достраивать ее кристаллическую решетку.

Ионы, сообщаящие заряд твердой фазе, называются *потенциалопределяющими*, а ионы противоположного знака – *противоионами*. Каждая частица дисперсной фазы представляет собой агрегат молекул ультрамикроскопических размеров. Агрегат вместе с двойным электрическим слоем из потенциалопределяющих ионов и противоионов образует мицеллу. Часть мицеллы, состоящая из агрегата и потенциалобразующих ионов, называется *ядром мицеллы*.

Строение мицеллы рассмотрим на примере получения иодида серебра в ходе реакции обмена; исходные растворы должны быть сильно разбав-

ленными, чтобы иодид серебра не выпадал в осадок, а образовывался в виде золя. Если иодид калия взят в избытке, то он служит стабилизатором.

На образующихся ультрамикроскопических кристалликах иодида серебра, являющихся агрегатом коллоидной системы, будут адсорбироваться, по правилу *Панета–Фаянса–Пескова*, ионы Γ – потенциалопределяющие ионы. Эквивалентное количество противоионов калия будет располагаться в адсорбционном и в диффузном слоях. Мицелла золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия, может быть представлена формулой, приведенной на рисунке 7.2, где m – число молекул AgI , входящих в агрегат; n – число потенциалопределяющих ионов Γ . Общее число противоионов K^+ также равно n , но часть из них $(n - x)$ входит в адсорбционный слой и прочно связана с ядром мицеллы, другая часть x – противоионы диффузного слоя.

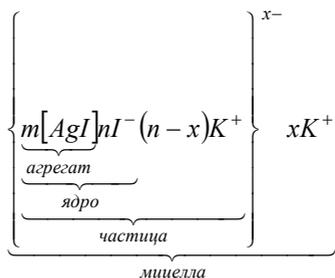
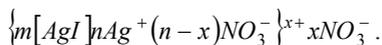


Рис. 7.2. Формула мицеллы золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия

Мицелла в целом электронейтральна, заряжена только частица, ее заряд определяют потенциалопределяющие ионы, в данном примере заряд частицы отрицательный.

Если при получении иодида серебра взят избыток $AgNO_3$, то формула мицеллы имеет вид



Величины m , n , x в зависимости от условий могут изменяться, но, как правило, $m \gg n$; m и n имеют порядок десятков, сотен и более единиц.

В коллоидных растворах носителем двойного электрического слоя является свободно передвигающаяся в жидкости коллоидная частица, равномерно окруженная со всех сторон диффузным облаком противоионов.

При наложении электрического поля равновесие в обкладках электрического слоя мицеллы нарушается. Электрически заряженная частица с

находящимися на ее поверхности адсорбционным (неподвижным) слоем противоположных, который нейтрализует часть заряда поверхности, начинает перемещаться к одному из полюсов, в то время как диффузное облако противоположных смещается в противоположном направлении. Явление перемещения частиц золя в электрическом поле к электроду, знак которого противоположен знаку заряда частиц, называется *электрофорезом*. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно установить, каков знак заряда частиц золя.

Электрофорез удобно наблюдать с помощью прибора, изображенного на рис. 7.3.

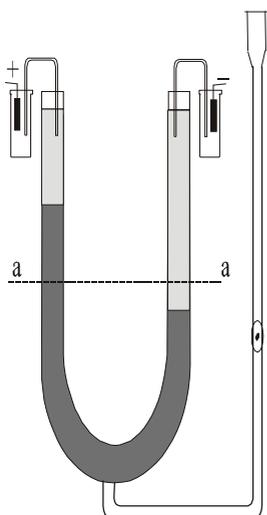


Рис. 7.3. Прибор для наблюдения электрофореза

В качестве прибора для проведения электрофореза можно использовать U-образную трубку, в оба колена которой вставлены электроды. U-образную трубку заполняют до уровня а-а исследуемым золем, на поверхность которого наливают контактную жидкость, имеющую одинаковую с золем электропроводность, включают постоянный ток и в течение 5 мин проводят электрофорез. По просветлению золя у одного электрода и отложению дисперсной фазы на другом электроде определяют знак заряда частиц золя.

У окрашенных зелей можно определить знак заряда коллоидных частиц, не прибегая к электрофорезу, воспользовавшись методом капиллярного анализа.

Некоторые вещества (целлюлоза, стекло, шелк и т. д.) при погружении в воду заряжаются отрицательно. На этом явлении основан метод капиллярного анализа. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду полоски фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их возможно толь-

ко тогда, когда они заряжены отрицательно. При этом вода обычно поднимается по бумаге значительно выше, чем коллоидные частицы.

Если частицы заряжены положительно, то подъем их невозможен, так как они притягиваются стенками капилляров и оседают на них.

Высота и скорость продвижения частиц зависят от качества фильтровальной бумаги. Для работы необходимо брать толстую, рыхлую фильтровальную бумагу.

Цель работы: ознакомление с методами получения золей, определение знака заряда частиц золей и формулы мицеллы.

Приборы и реактивы: колбы на 100 мл, воронки, фильтры; насыщенный спиртовой раствор серы; 2%-ный раствор FeCl_3 ; 0,1%-ный и насыщенный растворы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1%-ные растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 , 1,5%-ный раствор KMnO_4 , 0,01 М KCl , 0,1 М раствор щавелевой кислоты, фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение золя серы (метод замены растворителя)

Выполнение опыта. Предварительно готовят насыщенный спиртовой раствор серы. Нерастворившуюся серу отфильтровывают.

В пробирку наливают 10–15 мл воды и добавляют по каплям (не больше 1 мл) спиртовой раствор серы. Опишите свойства полученного гидрозоль (его цвет в проходящем и боковом освещении). Роль стабилизирующего вещества выполняют, по-видимому, ничтожные примеси, имеющиеся в сере. Напишите возможную формулу мицеллы, если стабилизатором является сернистая кислота.

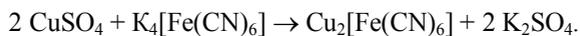
Опыт 2. Получение золя гидроксида железа (реакция гидролиза)

Выполнение опыта. В конической колбе нагревают до кипения 85 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, выключают обогрев и небольшой струей вливают пипеткой в кипящую воду 15 мл 2%-ного раствора хлорида железа.

Образуется гидрозоль гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета. Золь должен быть совершенно прозрачным в проходящем свете. Сравните цвет золя с цветом исходного раствора хлорида железа.

Опыт 3. Получение золя железисто-синеродистой меди – гексацианоферрат (II) меди (реакция двойного обмена)

Выполнение опыта. К 20 мл 0,1%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ приливают 1 мл 1%-ного раствора $CuSO_4$. Полученный золь имеет коричнево-красный цвет:



Опыт 4. Получение золя диоксида марганца (реакция восстановления)

Выполнение опыта. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до диоксида марганца:

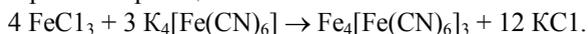


В коническую колбу пипеткой вносят 5 мл 1,5%-ного раствора перманганата калия и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу добавляют по каплям 1,5–2,0 мл 1%-ного раствора тиосульфата натрия. Получается вишнево-красный золь диоксида марганца.

Опыт 5. Получение золя берлинской лазури [гексацианоферрат (II) железа (III)] методом пептизации

Выполнение опыта. К 5 мл 2%-ного раствора хлорида железа прибавляют 1 мл насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Полученный осадок берлинской лазури отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Затем осадок на фильтре обрабатывают 0,1 М шавелевой кислотой. Фильтрат собирают. При получении берлинской лазури протекает реакция:



Определение знака заряда коллоидных частиц. В зависимости от условий можно получить золи как с положительно, так и с отрицательно заряженными частицами.

Окрашенные золи, например, золи гидроксида железа, железисто-синеродистой меди, диоксида марганца и берлинской лазури, наливают примерно по 5–10 мл в маленькие стаканчики и опускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги. Полоска бумаги не должна касаться стенок стакана. Верхний конец полосок прикладывают к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. Через 40–50 мин измеряют высоту подъема воды и коллоидных частиц гидроксида железа, желе-

зисто-синеродистой меди, диоксида марганца и берлинской лазури, по ней определяют знак заряда частиц этих золей.

Знак заряда частиц золя серы (не окрашен) определите с помощью электрофореза. Для этого поместите золь в U-образную трубку (примерно на $\frac{3}{4}$ ее высоты), затем осторожно, по стенке введите боковую жидкость – 0,01 М КСl. В оба колена трубки поместите медные электроды (так, чтобы они были погружены в боковую жидкость и не касались золя) и соедините их с источником постоянного тока. Через несколько минут – по усилению муги у одного из электродов и просветлению у другого – можно определить знак заряда частиц золя.

Получив золи (опыты 1–5), определяют знаки зарядов частиц мицелл и на основе полученных результатов записывают формулы мицелл.

Вопросы к работе

1. Что такое дисперсные системы и из чего они состоят?
2. Каковы особенности коллоидного состояния?
3. Какими способами получают коллоидные системы?
4. В чем сущность метода пептизации?
5. Как можно определить знак заряда коллоидной частицы?
6. В чем сущность электрофореза?
7. Как определить строение мицеллы?

Работа № 8. Коагуляция коллоидных растворов электролитами

Теоретическая часть

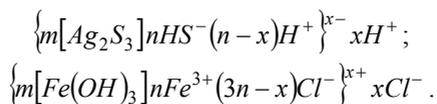
В неустойчивых, с точки зрения термодинамики, коллоидных системах непрерывно протекают процессы, приводящие к укрупнению частиц дисперсной фазы. *Коагуляция* – это явление потери агрегативной устойчивости коллоидной системы под действием различных факторов: изменения температуры, механических воздействий, облучения, ультразвука и др. Установлено, что все электролиты, взятые в достаточных концентрациях, способны коагулировать золи.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию через определенное время, называется *порогом коагуляции*. Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*.

Коагулирующим является тот ион, который по знаку противоположен заряду частицы. Согласно *правилу Шульце–Гарди*, чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее коагулирующее действие. Порог коагуляции обратно пропорционален заряду коагулирующего иона в шестой степени. При введении в золь небольших количеств высокомолекулярных веществ значительно повышается устойчивость золь. На этом основана *защита лиофобных золь*: на поверхности частиц золь образуется адсорбционный слой введенного вещества. Защитными веществами в водной среде могут служить белки, углеводы, пектины. Защитное действие характеризуется *защитным числом* – количеством защитного вещества, которое нужно добавить к 10 мл исследуемого золя, чтобы защитить его от коагуляции.

Внешне явление коагуляции выражается в том, что золь мутнеет, появляются видимые невооруженным глазом хлопья, постепенно система расслаивается на два слоя: жидкость и рыхлый осадок.

При сливании золь с противоположно заряженными частицами происходит их электростатическое притяжение и как следствие агрегация частиц. Это явление получило название взаимной коагуляции. Например, к золю сернистого мышьяка (частицы имеют отрицательный заряд) необходимо прибавить золь гидроксида железа (частицы имеют положительный заряд):



Полная коагуляция происходит при определенном соотношении между зольми. В основе взаимной коагуляции лежит химическое взаимодействие между стабилизирующими электролитами, поэтому полная нейтрализация заряда частиц золь наступает при их эквивалентном соотношении.

Явление взаимной коагуляции играет большую роль в почвообразовании: часть содержащихся в почвах коллоидов возникает в результате взаимной коагуляции положительно заряженных частиц золь $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ и отрицательно заряженных золь кремнезема SiO_2 и гуминовых кислот. В практике явление взаимной коагуляции используют для очистки питьевой воды от тонких взвешенных частиц песка, глины, других твердых веществ. К воде добавляется небольшое количество серноокислого алюминия, в результате гидролиза этой соли образуется золь $Al(OH)_3$, частицы которого заряжены положительно. Частицы твердых веществ в

воде заряжены отрицательно; в результате взаимной коагуляции происходит быстрое оседание на дно коагулята.

Цель работы: определение порога коагуляции золя гидроксида железа (III) растворами электролитов с различными зарядами коагулирующих ионов.

Приборы и реактивы: электроплитка; коническая колба на 250 мл; 3 бюретки на 25 мл; мерный цилиндр на 100 мл; растворы: 0,1 М KF, 0,0025 М K₂SO₄, 0,00125 М K₃[Fe(CN)₆], 2%-ный FeCl₃; градуированная пипетка на 10 мл; пробирки для титрования 7 штук.

Порядок выполнения работы. В коническую термостойкую колбу на 250 мл наливают 85 мл дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром, и помещают колбу на плитку. При закипании воды в колбу вводится небольшими порциями 15 мл 2%-ного раствора хлорида железа. Колбу выдерживают на плитке при слабом кипении 1–2 мин, а затем снимают и охлаждают до комнатной температуры под струей водопроводной воды. Коллоидный раствор гидроксида железа (III) считается приготовленным правильно, если он прозрачен (в противном случае раствор готовится заново).

Охлажденный раствор с помощью градуированной пипетки разливают в 7 пробирок по 5 мл в каждую.

Разлитый по пробиркам коллоидный раствор титруется растворами электролитов (каждым раствором электролита титруется коллоидный раствор в двух пробирках).

Раствор электролита прибавляется из бюретки по каплям. После добавления 2–3 капель электролита раствор в пробирке тщательно перемешивается. Титрование ведется до отчетливого помутнения раствора (сравнить на фоне белой бумаги пробирку, в которую добавляется электролит, с эталонной, в которой находится только золь).

В конце титрования прибавление электролита ведется особенно осторожно: после прибавления двух капель содержимое пробирки тщательно перемешивается и выдерживается в течение 2–3 мин. Если помутнения не происходит, прибавляют следующие 2 капли, снова перемешивают и выдерживают и т.д.

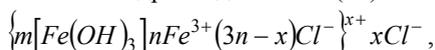
Результат, полученный при титровании коллоидного раствора в первой пробирке, является предварительным; раствор во второй пробирке титруется более осторожно и объем электролита, пошедший на титрование, считается окончательным. Последовательно титруют коллоидный раствор гидроксида железа (III) тремя электролитами: 0,1 М KF, 0,0025 М

K_2SO_4 , 0,00125 М $K_3[Fe(CN)_6]$. По объемам электролитов, пошедшим на титрование, рассчитывают пороги коагуляции (в ммоль/л) C_{k_i} ($i = 1, 2, 3$ – условное обозначение электролитов, использованных в работе), используя формулу

$$C_{k_i} = \frac{1000 \cdot C \cdot V}{(5 + V)}, \quad (8.1)$$

где C – молярная концентрация электролита; V – наименьшее число миллилитров электролита, достаточное для коагуляции; $(5 + V)$ – объем раствора в пробирке в момент помутнения, мл.

Строение мицеллы золя гидроксида железа (III)



где m, n, x – целые положительные числа.

Учитывая знак заряда частицы, делают вывод о том, какие ионы в изучаемых системах являются коагулирующими.

По рассчитанным значениям порогов коагуляции находят $C_{k_1} : C_{k_2} : C_{k_3}$ для электролитов, содержащих коагулирующие ионы различной зарядности. При нахождении соотношения $C_{k_1} : C_{k_2} : C_{k_3}$ самое низкое из C_{k_i} принимают за 1, а два других значения соответственно пересчитывают. Полученное соотношение сопоставляют с закономерностью, описываемой правилом Шульце–Гарди.

Вопросы к работе

1. Что такое коллоидное состояние вещества?
2. Каковы факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем?
3. Дайте определения понятиям: коагуляция, порог коагуляции, коагулирующая способность. Какие факторы вызывают коагуляцию?
4. Сформулируйте правило Шульце–Гарди.
5. В чем значение явления коагуляции для биологических систем и промышленности?
6. Сформулируйте основные положения теории коагуляции зелей электролитами.
7. Какими способами получают коллоидные системы?
8. Каково строение мицеллы? Какая информация необходима для его правильного описания?

Работа № 9. Получение и обращение фаз эмульсий

Теоретическая часть

Грубодисперсные системы, размер частиц которых 10^{-5} – 10^{-3} см, называют еще *микрөгетерогенными* системами, в отличие от коллоидных, *ультрамикрөгетерогенных* систем. Микрөгетерогенные системы близки по своим свойствам к коллоидным, т.к. у них тоже имеется дисперсионная среда и дисперсная фаза с большой поверхностью раздела, поэтому для их устойчивости также необходим стабилизатор. Их можно получать как методами диспергации (наиболее распространенный способ), так и методами конденсации. Обладая целым рядом общих свойств с коллоидными системами, микрөгетерогенные системы имеют и свои специфические особенности. К микрөгетерогенным системам относят *аэрозоли, суспензии, порошки, пены, эмульсии*.

Эмульсии – дисперсные системы, в которых обе фазы – дисперсионная среда и дисперсная фаза – взаимно нерастворимые жидкости. Эмульсии играют огромную роль в природе и в биологических процессах, особенно в процессах усвоения питания, пищеварения, обмена. Эмульсии – это молоко, сливки, сливочное масло, маргарин, кремы, майонез, различные соусы, млечный сок каучуконосов, эмульсионные краски и т.д. Во многих случаях образование эмульсий является нежелательным и встает вопрос о разработке методов их разрушения, например, при добыче и переработке нефти.

Эмульсии классифицируют либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, либо по концентрации дисперсной фазы в системе.

Согласно первой классификации различают эмульсии двух типов:

1) "*масло в воде*" (М/В) – первого рода, или прямая эмульсия, если дисперсная фаза – масло (под маслом понимают любую неполярную жидкость, нерастворимую в воде, – бензол, керосин и т.п.), а дисперсионная среда – вода; 2) "*вода в масле*" (В/М) – второго рода, или *обратная эмульсия*, если дисперсная фаза – вода (или какая-либо полярная жидкость), а дисперсионная среда – масло.

Согласно второй классификации эмульсии разделяются на *разбавленные*, в которых объемная концентрация дисперсной фазы не должна быть больше 1%; *концентрированные*, у которых до 74% дисперсной фазы, и *высококонцентрированные* с содержанием дисперсной фазы выше 74%.

Эмульсии, как и все дисперсные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии. Их агрегативная неус-

тойчивость проявляется в самопроизвольном слиянии (коалесценции) отдельных капелек друг с другом, в результате чего происходит расслаивание эмульсии на два несмешивающихся слоя. Для *устойчивости* эмульсий необходимо присутствие третьего компонента – *эмульгатора (стабилизатора)*. Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. *Гидрофильные эмульгаторы* (мыла щелочных металлов, белки и другие водорастворимые высокомолекулярные соединения) способствуют образованию *прямых эмульсий (М/В)*, а *гидрофобные эмульгаторы* (мыла двух- и трехвалентных металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ; каучук и другие высокомолекулярные соединения) способствуют образованию *обратных эмульсий (В/М)*. Основные требования, предъявляемые к эмульгатору:

1) в качестве эмульгатора должно быть ПАВ, молекулы которого дифильны; адсорбируясь на границе раздела масло – вода, они понижают поверхностное натяжение;

2) эмульгаторами могут быть в основном вещества, образующие на межфазной поверхности прочную и упругую пленку (структурно-механический барьер), не разрушающуюся при соударении капелек.

На рис. 9.1 приведена схема расположения молекул эмульгатора на поверхности капелек эмульсий.

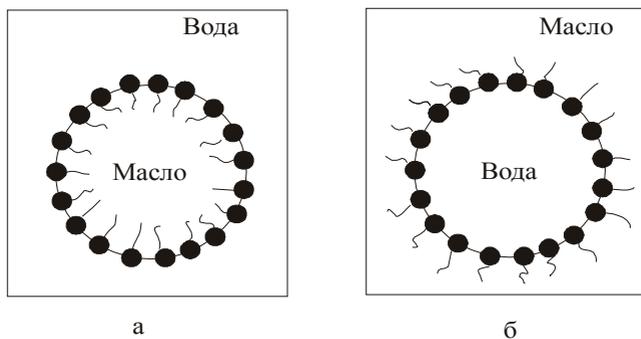


Рис. 9.1. Схема строения капелек эмульсий:
а – масло в воде; *б* – вода в масле

Специфическим свойством большинства эмульсий является *обращение фаз* – изменение типа эмульсии при изменении химической природы эмульгатора $\text{М/В} \Leftrightarrow \text{В/М}$.

Так, например, если к эмульсии типа М/В, стабилизированной натриевым мылом, добавить при взбалтывании раствор хлорида кальция, то вследствие образования нового эмульгатора – кальциевого мыла, нерастворимого в воде, эта эмульсия перейдет в эмульсию типа В/М. Обращение фаз происходит не сразу, а постепенно.

Тип эмульсий можно установить различными методами:

1. *Метод слияния капли* эмульсии с каплей воды или неполярной жидкости. На одно предметное стекло наносят рядом каплю эмульсии и каплю воды, на другое – каплю эмульсии и каплю неполярной жидкости. Наклоняя стекло, наблюдают, сольются ли обе капли в одну при соприкосновении. Слияние капель – признак того, что взятая жидкость представляет дисперсионную среду эмульсии.

2. *Метод окрашивания* основан на использовании красителей, растворимых в масле или воде. Масло хорошо окрашивается красителем судан III, краситель метиленовый синий хорошо растворим в воде и нерастворим в масле. Для определения типа эмульсии берут две пробирки (или колбы), наливают эмульсию, в одну пробирку добавляют судан III, в другую – метиленовый синий. После энергичного взбалтывания каплю эмульсии из первой и второй пробирок рассматривают при помощи микроскопа. Если эмульсия типа М/В, то в первой пробирке дисперсионная среда не окрашена, а на бесцветном фоне видны красные капельки дисперсной фазы; во второй пробирке на голубом фоне (дисперсионная среда) будут видны капельки масла. Если в системе эмульсия типа В/М, то в первой пробирке будет окрашена в красный цвет дисперсионная среда, а дисперсная фаза – бесцветные капельки, во второй пробирке же на бесцветном фоне будут видны голубые капельки окрашенной красителем метиленовый синий воды.

3. *По электрической проводимости*. Если электрическая проводимость сравнительно высока, то это эмульсия М/В; вода – достаточно хороший проводник электричества. Если электрическая проводимость будет очень мала, то это эмульсия В/М.

Цель работы: получение и определение типа разбавленных эмульсий; обращение фаз в эмульсии толуол – вода.

Приборы и реактивы: пробирки с притертыми пробками, микроскоп, предметное стекло, 3%-ный раствор олеата натрия, толуол, 2%-ный раствор CaCl_2 ; краситель – судан III.

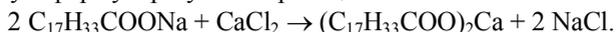
Порядок выполнения работы. 1. Берут две пробирки с притертыми пробками, в одну наливают 1 мл 3%-ного раствора олеата натрия в воде и

1 мл толуола, окрашенного суданом III. В другую пробирку наливают 1 мл дистиллированной воды и 1 мл толуола, окрашенного суданом III. Обе пробирки плотно закрывают и энергично встряхивают до получения однородной эмульсии. Затем обе пробирки оставляют в покое на некоторое время. В первой пробирке эмульсия остается устойчивой, во второй наблюдают быстрое расслоение жидкостей.

Для определения типа образовавшейся эмульсии из пробирки, в которой не было расслоения, помещают каплю на предметное стекло (при этом необходимо избегать пены) и определяют под микроскопом, что окрашено.

Тип эмульсии можно определить и методом слияния капель.

2. К остатку эмульсии в той же пробирке приливают несколько капель 2%-ного раствора хлорида кальция. При этом натриевое мыло переходит в кальциевую форму в результате реакции



Олеат кальция лучше растворяется в масле, чем в воде. Тщательно взбалтывают содержимое пробирки и определяют тип эмульсии под микроскопом.

В отчете необходимо зарисовать микроскопические схемы строения полученных в обоих случаях эмульсий с указанием ориентировки молекул эмульгатора на границе между дисперсной фазой и дисперсионной средой и вид микрогетерогенных систем М/В и В/М под микроскопом.

Вопросы к работе

1. По каким признакам классифицируются эмульсии?
2. Назовите методы получения эмульсий.
3. Что такое эмульгаторы, какие требования предъявляются к ним?
4. От чего зависит тип образующейся эмульсии?
5. Что такое обращение фаз эмульсий? Каково значение этого явления для промышленности и экологии?
6. В чем состоит практическое применение эмульсий?

Работа № 10. Изучение адсорбции из раствора на границе раздела жидкость – газ

Теоретическая часть

Свойства поверхностных слоев вещества всегда резко отличаются от свойств его внутренних частей: на поверхности раздела фаз имеется избыток свободной энергии, обусловленный нескомпенсированностью сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое по сравнению с объемом. Так, в объеме жидкости молекулы испытывают силы притяжения и отталкивания со стороны других молекул, эти силы в целом скомпенсированы, т.е. равнодействующая этих сил равна нулю. Но силы взаимодействия молекул поверхностного слоя жидкости с молекулами окружающего воздуха много меньше, чем с молекулами объема раствора: молекул газа гораздо меньше в единице объема, чем молекул жидкости.

Свободная поверхностная энергия F – это избыток энергии молекул поверхностного слоя; свободная поверхностная энергия поверхности площадью 1 м^2 называется *поверхностным натяжением σ* .

$$\sigma = \frac{F}{s}. \quad (10.1)$$

Как известно из термодинамики, условием устойчивого равновесия системы является минимум свободной энергии. Всякая система, в которой свободная энергия больше минимальной в данных условиях, неравновесная, неустойчивая, в ней должен самопроизвольно идти процесс в направлении уменьшения свободной энергии.

Из (10.1) видно, что уменьшения свободной поверхностной энергии можно достичь двумя путями: за счет уменьшения поверхности раздела фаз и за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Адсорбция – чисто поверхностный процесс, который заключается во взаимодействии молекул или ионов поглощаемого вещества с поверхностью поглотителя за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических и химических сил.

Наибольшее и постоянное значение адсорбции, при котором достигается насыщение адсорбционного слоя, и адсорбция уже не зависит от концентрации, называют *максимальной адсорбцией*.

Адсорбция приводит к уменьшению избыточной поверхностной энергии. Обычно это связано с накоплением на границе раздела молекул вещества, которые слабо взаимодействуют с молекулами объема фазы и,

следовательно, имеют и более низкое значение поверхностного натяжения. Снижение поверхностного натяжения может происходить и за счет определенной ориентации несимметричных молекул на границе раздела. Например, низкие и близкие по величине значения поверхностного натяжения многих органических соединений различной природы связывают с одинаковой ориентацией их молекул, в результате которой к окружающей жидкости газу обращены всегда одни и те же неполярные группировки $-\text{CH}_3$, интенсивность взаимодействия которых с молекулами объема и определяет величину поверхностного натяжения. Многочисленные исследования различных веществ, способных проявлять поверхностно-активные свойства (т.е. снижать поверхностное натяжение; такие вещества называются *поверхностно-активными (ПАВ)*), показали следующее:

1. Все эти вещества – органические соединения, способные растворяться в воде. Они характеризуются одинаковым строением: углеводородный радикал и полярная группа. В качестве углеводородного радикала чаще всего бывают алифатические и ароматические радикалы, в качестве полярных групп – группы, обладающие значительным дипольным моментом: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ и др.

2. Молекулы ПАВ располагаются на поверхности не беспорядочно, а определенным образом: полярная группа обращена к водному раствору, а неполярный углеводородный радикал – к неполярной среде (например, к воздуху).

3. Длина углеводородного радикала оказывает влияние на характер снижения поверхностного натяжения. Для гомологического ряда спиртов, жирных кислот и других соединений, имеющих одинаковое строение углеводородного радикала $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_2-$ установлено *правило Траубе-Дюкло*, согласно которому увеличение углеводородного радикала на одну группу $-\text{CH}_2-$ увеличивает поверхностную активность гомолога в среднем в 3,2 раза.

Величина адсорбции зависит от многих факторов: природы системы, температуры и др.; механизм адсорбции в разных системах различен.

Простых и доступных методов прямого определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на подвижных границах раздела пока нет. Но на поверхностях раздела жидкость – газ или жидкость – жидкость может быть измерено поверхностное натяжение.

Адсорбционные процессы зависят от многих факторов, имеют различные механизмы и математическое описание в разных системах и чрезвычайно важны для коллоидно-химических объектов. Твердые ад-

сорбенты широко используются в процессах очистки газов и растворов (пищевая и фармацевтическая промышленность, нефтехимия). При крашении сначала происходит адсорбция молекул поверхностью тканей. Большое значение имеет адсорбция в гетерогенном катализе, при производстве строительных материалов (например, гидрофобизация цементов при обработке их растворами солей, органических кислот, ВМС). В живых организмах множество поверхностей раздела: стенки сосудов, клеток, коллоидных частиц протоплазмы и др. Общая поверхность эритроцитов крови человека 3200 м^2 . Усвоение большинства веществ происходит путем биохимических реакций с участием ферментов, что связано с адсорбцией субстрата поверхностью фермента. На способности избирательного и последовательного поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается хроматографический метод анализа.

Цель работы: получение изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции для водных растворов поверхностно-активного вещества; вычисление параметров молекул поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое.

Принадлежности к работе: прибор Ребиндера для измерения поверхностного натяжения; колбы на 50 мл; растворы поверхностно-активного вещества – пропилового, бутилового, амилового или гексилового спиртов (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы. Для изучения адсорбции из растворов в работе используется метод максимального давления пузырьков (или капель). Практически метод состоит в том, что измеряется давление, требуемое для образования пузырька или капли из капилляра с радиусом просвета r , опущенного в исследуемую жидкость.

Схема простейшего прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения приведена на рис. 10.1.

Перед измерениями вакуумная пробирка, капиллярная пипетка, колбы для растворов должны быть тщательно вымыты хромовой смесью и затем многократно дистиллированной водой.

Исследуемый раствор наливают в вакуумную пробирку, в которую плотно, на резиновой пробке вставляется капиллярный кончик (с радиусом r) так, чтобы он только касался поверхности, слегка приподнимая жидкость. Соединения на схеме должны быть достаточно герметичными. Аспиратор наполняют водой и плотно закрывают пробкой. Медленно открывая кран аспиратора, постепенно увеличивают в капилляре давление, в результате чего на конце капилляра появляется пузырек воздуха,

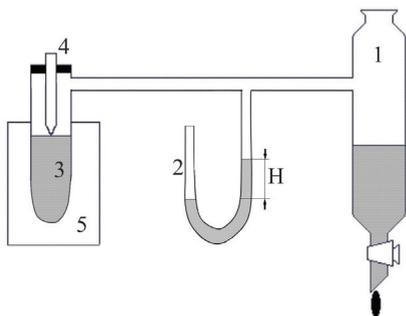


Рис. 10.1. Схема прибора Ребиндера:
 1 – аспиратор; 2 – жидкостный манометр;
 3 – вакуумная пробирка; 4 – пипетка с
 капиллярным кончиком; 5 – стеклянный
 термостат, в котором поддерживается
 постоянная температура

непрерывно меняющий радиус своей кривизны до радиуса света капилляра r . Давление внутри пузырька и капилляра при этом достигает максимального значения. Необходимо отметить, что все время при этом давление воздуха на стенку пузырька уравнивается давлением со стороны стенки пузырька. При дальнейшем увеличении давления радиус кривизны начнет увеличиваться, давление со стороны стенки пузырька падает, оно не может уравновесить давление воздуха внутри пузырька, поэтому пу-

зырек приходит в неустойчивое состояние – он быстро расширяется и отрывается от капилляра.

На жидкостном манометре этот процесс регистрируется так: давление постепенно увеличивается, достигает максимума, затем резко падает и снова медленно нарастает. Последнее отвечает образованию и увеличению в объеме нового пузырька. Плавно регулируя степень открытия крана аспиратора, добиваются, чтобы пузырьки воздуха из капиллярного кончика проскакивали в раствор один за другим с интервалами не менее 10–20 с. Максимальное давление соответствует наибольшей разности уровней жидкости в правом и левом коленях манометра H .

Расчет величины поверхностного натяжения ведут по формуле

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \frac{H}{H_{H_2O}}, \quad (10.2)$$

где σ – поверхностное натяжение исследуемого раствора ПАВ; σ_{H_2O} – поверхностное натяжение чистой воды при температуре опыта, которую используют в качестве стандартной жидкости (см. Приложение 2); H и H_{H_2O} – соответствующие разности высот в манометрической трубке для исследуемого раствора ПАВ и чистой воды.

Таким образом, начиная с чистой воды и переходя к растворам все возрастающей концентрации, определяют наибольшее значение H , при котором из капиллярного конца пипетки проскакивает пузырек воздуха. Каждое измерение повторяют не менее 3–5 раз, записывают среднее значение и затем по формуле (10.2) рассчитывают поверхностное натяжение исследуемых растворов ПАВ. В таблице 10.1 приведены ряды концентраций спиртов, из которых нужно для работы взять один ряд по указанию преподавателя.

Таблица 10.1

Ряды концентраций спиртов

Спирт	c , моль/л				
пропиловый	0,031	0,062	0,125	0,250	0,500
бутиловый	0,031	0,062	0,125	0,250	0,500
амиловый	0,012	0,025	0,050	0,100	0,200
гексиловый	0,0025	0,0050	0,0100	0,0200	0,0400

Полученные результаты представить в виде таблицы 10.2.

Таблица 10.2

Данные определения поверхностного натяжения на приборе Ребиндера

($T_{опыта} = \dots K$, $\sigma_{H_2O} = \dots Дж/м^2$, $H_{H_2O} = \dots см$)

c , кмоль/м ³					
H , см					
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² (по (10.2))					

По рассчитанным значениям σ при $T = const$ строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ (рис. 10.2), на основе которой по уравнению Гиббса

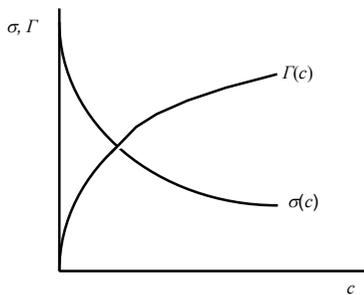


Рис. 10.2. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (10.3)$$

подсчитывают величины адсорбции Γ при различных концентрациях и по полученным данным строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 10.2).

Для этого удобно воспользоваться графическим методом. К кривой $\sigma = f(c)$ в различных точках строят касательные и продолжают их до пересечения с осью ординат. Через точки, в которых построены касательные,

проводят прямые параллельно оси абсцисс также до пересечения их с осью ординат. Измеряют отрезки z на оси ординат между касательной и проведенной через ту же точку горизонтальной прямой. Длина отрезка z равна $-c \frac{d\sigma}{dc}$. Подставив значение отрезка z в уравнение Гиббса (10.3), получаем

$$\Gamma = \frac{z}{RT} . \quad (10.4)$$

Таким путем подсчитывают величины Γ для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные.

На рис. 10.3 приведен пример графического определения отрезков z .

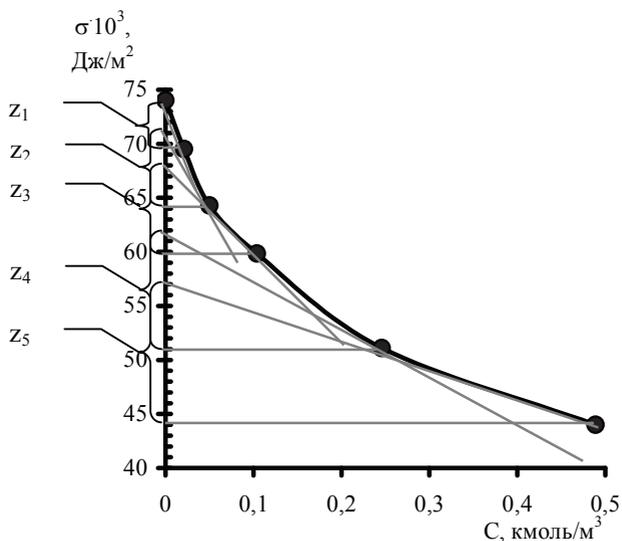


Рис. 10.3. Пример графического определения отрезков z

В таблице 10.3 приведены данные графического определения отрезков z для приведенного на рис. 10.3 примера.

Таблица 10.3

Данные графического определения отрезков z для примера на рис. 10.3

c , кмоль/м ³	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$z \cdot 10^3$, Дж/м ²	4,0	7,0	8,5	10,5	13,0

Результаты графического определения отрезков z и расчета адсорбции представить в виде таблицы 10.4.

Таблица 10.4

Данные графического определения отрезков z и расчета адсорбции

c , кмоль/м ³					
$z \cdot 10^3$, Дж/м ²					
$\Gamma \cdot 10^6$, кмоль/м ² (по (10.4))					

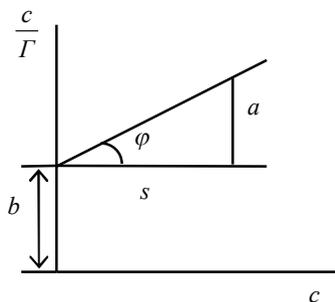
По уравнению Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{kc}{1 + kc} \quad (10.5)$$

рассчитывают значение предельной адсорбции Γ_m и константу k . Для этого используют графический способ, преобразующий уравнение Ленгмюра в уравнение прямой

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_m} + \frac{1}{k\Gamma_m} \quad (10.6)$$

По графику зависимости $c/\Gamma = f(c)$ (рис. 10.4) находят Γ_m и k .



$$\Gamma_m = ctg\varphi = \frac{s}{a}$$

$$b = \frac{1}{k\Gamma_m}$$

Рис. 10.4. Зависимость $c/\Gamma = f(c)$

Зная значение Γ_m , определяют площадь поперечного сечения q и осевую длину δ молекулы поверхностно-активного вещества по формулам:

$$q = \frac{1}{\Gamma_m N_a} \quad (10.7)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_m M}{\rho} \quad (10.8)$$

где N_a – число Авогадро; M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность исследуемого спирта, г/м³.

Результаты по определению Γ_m , k , q и δ представить в виде таблицы 10.5.

Таблица 10.5

Данные по определению Γ_m , k , q и δ

c , кмоль/м ³					
c/Γ , м ⁻¹					
$\Gamma_m \cdot 10^6$, кмоль/м ²					
k (м ³ /моль)					
q , м ² (по (10.7))					
δ , м (по (10.8))					

Вопросы к работе

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. Какова связь поверхностной энергии и поверхностного натяжения?
3. Дайте определение понятия «адсорбция». Что такое поверхностно-активные вещества?
4. Какое уравнение описывает адсорбцию на границе раздела жидкость – газ?
5. Проанализируйте уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.
6. Какая практически важная информация может быть получена при изучении адсорбции?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Варианты учебной игры «контроль знаний» по физической и коллоидной химии

1.1. Химическая термодинамика, химическое и фазовое равновесие

1. Система и внешняя среда. Типы систем.
2. Параметры состояния и функции состояния. Стандартное состояние.
3. Равновесные и обратимые процессы.
4. Первый закон термодинамики: формулировки, запись в интегральной и дифференциальной формах.
5. Тепловой эффект реакции, его значение в условиях: 1) $p = const$; 2) $V = const$. Связь Q_p и Q_V .
6. Закон Гесса. Термохимические уравнения.
7. Теплоты образования химических соединений. Первое следствие из закона Гесса.
8. Теплоты сгорания. Второе следствие из закона Гесса.
9. Теплоемкости истинные и средние, их связь между собой, зависимость теплоемкости от температуры.
10. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.
11. Значение первого закона термодинамики для изучения биологических процессов.
12. Основные формулировки второго закона термодинамики. Понятие энтропии.
13. Третий закон термодинамики.
14. Определение абсолютного значения энтропии. Статистический характер энтропии.
15. Связь ΔF и ΔG с максимальной работой процесса.
16. ΔF и ΔG как критерии возможности самопроизвольного протекания процесса.
17. Химический потенциал.
18. Правило фаз Гиббса.
19. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.
20. Уравнение изотермы химической реакции.
21. Закон действующих масс.

22. Связь констант K_p , K_C и K_x .
23. Зависимость константы равновесия от температуры.
24. Описание равновесий в реальных системах. Метод активностей.

1.2. Растворы и электрохимия

1. Способы выражения концентраций растворов.
2. Зависимость растворимости газа от давления: закон Генри.
3. Растворимость смеси идеальных газов: закон Дальтона.
4. Зависимость растворимости газов от температуры и от присутствия электролитов.
5. Закон Рауля. Зависимость давление пара – состав раствора.
6. Смеси летучих жидкостей. Диаграмма состояния. Перегонка жидких смесей. Правило рычага.
7. Первый закон Коновалова.
8. Отклонения от закона Рауля. Второй закон Коновалова.
9. Понижение температуры замерзания растворов. Криоскопия.
10. Повышение температуры кипения растворов. Эбулиоскопия.
11. Осмос и осмотическое давление. Биологическое значение осмотического давления.
12. Распределение вещества между жидкими фазами. Закон Нернста.
13. Экстракция и ее практическое значение.
14. Электролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса.
15. Степень диссоциации, изотонический коэффициент, их взаимосвязь.
16. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации.
17. Закон разведения Оствальда.
18. Электрическая проводимость растворов электролитов, ее зависимость от концентрации.
19. Закон Кольрауша.
20. Уравнение Аррениуса для расчета степени диссоциации.
21. Гальванические элементы. Электродвижущая сила и ее составляющие.
22. Формула Нернста.
23. Измерение электродвижущих сил.
24. Типы полуэлементов (электродов).

1.3. Кинетика и катализ

1. Скорость гомогенных химических реакций.

2. Экспериментальное изучение скорости. Кинетические кривые.
3. Основной постулат химической кинетики.
4. Молекулярность и порядок реакции.
5. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка.
6. Кинетическое уравнение реакции первого порядка.
7. Кинетическое уравнение реакции второго порядка.
8. Кинетическое уравнение реакции третьего порядка.
9. Определение порядка реакции методом Оствальда.
10. Интегральные методы определения порядка реакции.
11. Дифференциальные методы определения порядка реакции.
12. Сложные реакции. Принцип независимости их протекания. Механизм. Понятие лимитирующей стадии.
13. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.
14. Общая характеристика теории активных соударений.
15. Общая характеристика теории переходного состояния.
16. Особенности и значение явлений катализа.
17. Классификация каталитических процессов.
18. Стадийный и ассоциативный механизмы катализа.
19. Природа каталитического действия.
20. Ферментативный катализ. Уравнение Михаэлиса–Ментен.
21. Влияние температуры на скорость каталитических реакций.
22. Деактивация катализаторов. Каталитические яды.
23. Регенерация катализаторов.
24. Значение каталитических процессов.

1.4. Коллоидная химия

1. Предмет и методы коллоидной химии.
2. Основоположники коллоидной химии, ученые, внесшие в развитие коллоидной химии крупный вклад.
3. Дисперсные системы и их состав.
4. Классификация коллоидных систем.
5. Устойчивость дисперсных систем.
6. Получение коллоидных систем методом диспергирования.
7. Получение коллоидных систем конденсированием.
8. Пептизация и ее роль в приготовлении зелей и стойких суспензий.
9. Очистка коллоидных систем.
10. Оптические свойства коллоидных систем.
11. Определение размеров частиц дисперсных систем.

12. Поверхностные явления и адсорбция.
13. Адсорбция на границе раздела жидкость – жидкость и жидкость – газ; адсорбция на границе твердое тело – жидкость и твердое тело – газ.
14. Уравнения Фрейндлиха и Шишковского для описания адсорбции.
15. Поверхностно-активные вещества, их строение.
16. Правило Траубе–Дюкло.
17. Значение адсорбции для живых организмов.
18. Правило Панета–Фаянса–Пескова.
19. Строение мицелл золей.
20. Коллигативные свойства коллоидных систем.
21. Коагуляция и факторы, ее вызывающие.
22. Правило Шульце–Гарди.
23. Электрокинетические свойства коллоидных систем.
24. Общая характеристика грубодисперсных систем.

1.5. Методика проведения учебной игры

На стандартном листе бумаги вычерчивается кольцо и делится на 24 части в соответствии с 24-мя заранее составленными вопросами по курсу (разделу). В игре принимают участие 4–6–8 человек (одна команда); одновременно в одной аудитории могут играть несколько команд. Устанавливается порядок: кто за кем вступает в игру. С помощью игрового кубика каждый участник получает вопрос и отвечает на него. За полный ответ играющий получает 1 балл, за неполный 0,75–0,25 балла, за неверный ответ или отсутствие ответа – минус 1 балл. Участник записывает себе эти баллы, сообщаемые ведущим–консультантом (преподаватель, аспирант, старшекурсник).

Играющие могут дополнять ответ, за что получают дополнительные баллы.

Вопросы, на которые ответили, выбывают из игры.

Продолжительность игры не превышает 45 мин.

Команда, первая окончившая игру, становится победителем.

Другой вариант – победителем становится команда, набравшая больше баллов: в ней обсуждение проводилось глубже, интереснее. Победителем в команде становится участник, набравший большее число баллов. Итоги контроля знаний с помощью учебной игры учитываются при выставлении зачета по курсу.

Приложение 2. Справочные данные

Таблица 2.1

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
		1,987216	кал/(моль·К)
		0,082058	л·атм/(моль·К)
Число Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Кл/(В·м)
Константа Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Скорость света в вакууме	c	299792458	м/с
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Газовая постоянная	R	8,314 510	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		1,987 216	кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		0,082 058	л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96 485,31	Кл·моль ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665	м/с ²

Нормальные физические условия: 273,15 К (0 °С), 101325 Па.

Стандартные условия: 298,15 К (25 °С), до 1982 г. стандартным считалось давление 101325 Па. После 1982 г. ИУРАК принимает в качестве стандартного давление равное 10⁵ Па или 100 кПа, что соответствует значению в 750 мм рт. ст..

Таблица 2.2

Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$
		$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$
		$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$
		$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$
		<i>Спектроскопические единицы:</i>
		$1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж/моль} = 23060 \text{ кал/моль}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} =$ $= 11,963 \text{ Дж/моль} = 2,8591 \text{ кал/моль}$

Таблица 2.3

Упругость водяного пара при разных температурах

t, °C	p, 10 ² Па	t, °C	p, 10 ² Па	t, °C	p, 10 ² Па
14	15,99	20	23,38	26	33,61
15	17,05	21	24,86	27	35,65
16	18,17	22	26,44	28	37,80
17	19,37	23	28,09	29	40,05
18	20,64	24	29,84	30	42,42
19	21,97	25	31,68	35	56,24

Таблица 2.4

Удельная электрическая проводимость растворов

t, °C	κ·10 ⁴ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹		t, °C	κ·10 ⁴ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	
	0,01 М КCl	0,1 М КCl		0,01 М КCl	0,1 М КCl
18	12,25	111,9	25	14,13	128,8
19	12,51	114,3	26	14,41	131,3
20	12,78	116,7	27	14,68	133,7
21	13,05	119,1	28	14,96	136,2
22	13,32	121,5	29	15,24	138,7
23	13,59	123,9	30	15,52	141,2
24	13,86	126,4	31	15,81	143,7

Таблица 2.5

Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде
в интервале 0–100°С

$$\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} [1 + \alpha(t - 25)]$$

Ион	λ ₀ ·10 ⁴ , (См·м ²)/моль, при температуре, °С					α·10 ²
	0	18	25	55	100	
NH ₄ ⁺	40,2	63,9	73,5	–	180	1,87
NO ₃ ⁻	40,0	62,3	71,46	–	195	1,84
CH ₃ COO ⁻	20,3	34	40,9	–	130	2,06
HCOO ⁻	–	47	54,6	–	–	≈2
K ⁺	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
½ Mg ²⁺	28,9	44,9	53,0	–	170	2,18
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
H ⁺	225	315	349,8	483,1	630	1,42
Cl ⁻	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94

В интервале от 15 до 35°С температурный коэффициент электрической проводимости $\alpha = \frac{1}{\lambda_{0,25}} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \approx 0,02$.

Таблица 2.6

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

Электрод	Реакция	φ° , В
H_2, OH^-	$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,828
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0,403
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+0,799
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,337

Таблица 2.7

Средние ионные коэффициенты активности электролитов в водных растворах при 25°C

Электролит	Концентрация, моль/кг воды			
	0,02	0,05	0,1	1,0
CuSO_4	0,317	0,217	0,154	0,043
ZnSO_4	0,298	0,202	0,150	0,043

Таблица 2.8

Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
14	73,64	20	72,75	26	71,80
15	73,48	21	72,60	27	71,64
16	76,34	22	72,44	28	71,47
17	73,20	23	72,28	29	71,31
18	73,05	24	72,12	30	71,15
19	72,89	25	71,96	31	70,35

Таблица 2.9

Константы ПАВ

ПАВ	Спирты			
	пропанол-1	бутанол-1	амиловый	гексиловый
$M, \text{г/моль}$	60,09	74,12	88,15	102,18
$\rho, \text{г/см}^3$	0,804	0,809	0,814	0,819

Литература

Основная:

1. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. Учебник для бакалавров. 7-е изд. М. : Юрайт, 2012. 444 с.
2. *Кудряшева Н.С., Бондарева Л.Г.* Физическая химия. Учебник для бакалавров. М. : Юрайт, 2013. 340 с.
3. *Карапетьяну М.Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. 5-е изд. М. : Книжный дом «Либроком», 2013. 304 с.
4. *Беляев А.П., Кучук В.И.* Физическая и коллоидная химия. 2-е изд. М. : ГЭО-ТАР-Медиа, 2014. 752 с.
5. *Савиткин Н.И., Авдеев Я.Г., Батраков В.В. и др.* Физическая химия : сборник вопросов и задач. Ростов-на-Дону : Феникс, 2014. 320 с.
6. *Попова А.А., Попова Т.Б.* Физическая химия : учеб. пособие. 1-е изд. СПб. : Лань, 2015. 496 с.
7. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. СПб. : Лань, 2015. 672 с.

Дополнительная:

1. *Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др.* Основы физической химии. Теория и задачи. М. : Экзамен, 2005. 479 с.
2. *Коновалов В.Н.* Техника безопасности при работах по химии.– М. : Просвещение, 1980. 128 с.
3. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Основы физической химии : учеб. пособие. 3-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 407 с.
4. *Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.* 5-е изд. СПб. : Питер, 2002. 383 с.
5. *Рыбакова Ю.С.* Лабораторные работы по физической и коллоидной химии. М. : Высш. шк., 1989. 111 с.
6. *Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева.* М. : Химия, 1975. 368 с.
7. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М. : Мир, 1976. 599 с.
8. *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Никольского Б.П. Л. : Химия, 1987. 880 с.*
9. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1975. 512 с.
10. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М. : Высш. шк., 1988. 383 с.
11. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М. : Химия, 2005. 400 с.
12. *Еестратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. М. : Высш. шк., 1990. 487 с.

Электронные ресурсы:

1. Форум химиков. Проект «Физическая химия».
<http://forum.xumuk.ru/index.php?showtopic=49605#entry275963>
2. *Александрова С.Я., Цыро Л.В.* Физическая и коллоидная химия для студентов биологических специальностей вузов в примерах и задачах : учебно-методическое пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010.
URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000398896>

Учебное издание

**Светлана Яковлевна Александрова
Лариса Васильевна Цыро**

**ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
БИОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ**

Учебно-методическое пособие

Издание подготовлено в авторской редакции.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома Томского государственного университета,
Тираж 100 экз. Заказ 1578 от «27» января 2016.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 531-528, 529-849.
E-mail: rio.tsu@mail.ru