

С. Я. АЛЕКСАНДРОВА, В. Н. БЕЛОУСОВА

**РУКОВОДСТВО
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

05 МАР 2003

28 МАР 2003

05 АПР 2003

и стаже (п. 7 ст. 111 КЗОТ РСФСР
время участия членов добровольных
в ликвидации пожара или аварии (п.
РСФСР). За членами добровольных
ли средний заработок сохраняется также
водимых в исключительных случаях дежур
ной охране в нерабочее время. Если такие
организуются в дни еженедельного отдыха и
ные дни, средний заработок за это время выпл
в одинарном размере.

9. За время выполнения членами наблюдате
миссий поручений, связанных с отвлечением о
новой деятельности (Положение о наблюдате
миссиях при исполнительных комитетах РС
городских Советов депутатов трудящихся РС
вержденное Указом Президиума Верховног
РСФСР от 30 сентября 1965 года¹). Как прави
наблюдательных комиссий выполняют свои об
в свободное от работы время. При выполне
чений, связанных с отвлечением от основной
ности, за ними сохраняется средний заработок
работы. Кроме того, им возмещаются г

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В. В. КУЛЫШЕВА

С. Я. Александрова, В. Н. Белоусова

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Под редакцией кандидата химических наук
Т. С. Минаковой



Издательство Томского университета

Томск - 1988

УДК 541.128

Алексаandroва С.А., Белоусова В.Н. Руководство к практическим работам по физической и коллоидной химии: Учебное пособие. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. - 108 с. - 25 к. 500 экз. 1805 000000.

В пособии рассмотрены вопросы, знание которых необходимо для работы студентов в лаборатории физической и коллоидной химии: техника безопасности и графическое представление опытных данных. Приведены руководства к лабораторным работам по курсу физической и коллоидной химии; для лучшего усвоения материала к каждой работе даны контрольные вопросы и задачи, а также варианты индивидуальных заданий.

Для студентов-заочников естественных факультетов.

Рецензент - кандидат технических наук Н.Д.Малютин

А 1805000000 67-88
177(012)-88

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. По курсу физической и коллоидной химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям, выполнение контрольного задания, выполнение лабораторного практикума, индивидуальные консультации (очные и письменные), работа на лекциях, сдача зачета по лабораторному практикуму, сдача зачета или экзамена по всему курсу.

Работа с книгой

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении особенно не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций, старайтесь получить общее представление об изучаемых вопросах, а также отмечайте трудные и неясные места. Внимательно прочитайте текст, напечатанный особым шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно завести рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, значение новых терминов и названий, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы.

Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет очень полезен при повторении материала, при подготовке к экзамену. Изучение курса обязательно сопровождается выполнением упражнений и решением задач, которые могут быть взяты из задачников, рекомендованных для студентов университета. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания

В процессе изучения курса студент должен выполнить контрольную работу. К выполнению контрольной работы можно присту-

ить только тогда, когда будет изучена соответствующая часть курса.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена, для замечаний рецензента надо оставлять достаточно широкие поля, писать четко и ясно; номера и условия задач переписываются в том порядке, в каком они указаны в задании. Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена в университет на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить второй раз в соответствии с указаниями рецензента и выслать на повторное рецензирование вместе с незачтенной работой. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.

Лабораторные работы

Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнение лабораторных работ. Студенты выполняют лабораторные работы в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации

Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за устной или письменной консультацией в университет к преподавателю, ведущему курс.

Лекции

Лекциям принадлежит ведущая роль в учебном процессе. Они обеспечивают раскрытие существа идей физической и коллоидной химии и освещение на этой основе новейших достижений отечественной и зарубежной химической науки. Чтение лекций проводится в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Зачет

Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачет, во время которого необходимо изложить ход работ, входящих в практикум, объяснить результаты проведенных опытов и выводы

из них. Студенты, сдающие зачет, предъявляют отчеты о выполненных работах, предусмотренных планом практикума, с пометками преподавателя о том, что каждая из работ зачтена.

Экзамен

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму. Студенты, сдающие экзамен, предъявляют экзаменатору зачетную книжку.

О работе в химической лаборатории и о правилах составления отчетов

Работа в химической лаборатории выполняется в строгом соответствии с правилами техники безопасности и внутреннего распорядка лаборатории.

Приступая к работе, необходимо тщательно ознакомиться с методическими указаниями по данной работе, изучить рекомендованную литературу, ответить на все предложенные преподавателем вопросы, связанные с данной работой.

Обычно работа выполняется одновременно двумя студентами, каждый из которых в равной мере участвует в проведении эксперимента, обеспечивая его точность, целесообразность всех последовательно выполняемых операций, составляющих процесс эксперимента. Материалы для эксперимента, посуду и приборы экспериментаторы получают у лаборанта и после завершения эксперимента передают приборы, посуду и неиспользованные реактивы лаборанту. Следует иметь в виду, что отработанные растворы сливаются в специальные емкости, и только в исключительных случаях и в полном соответствии с правилами эксплуатации коммуникаций и нормами охраны окружающей среды могут быть слиты в канализацию.

Экспериментаторы в ходе работы ведут записи наблюдений, и после окончания эксперимента каждый студент составляет отчет. Отчет включает в себя краткое изложение теоретических основ работы, результаты эксперимента, компактно представленные в виде таблиц и графиков, оценку точности полученных результатов. Отчет завершается выводом, сделанным на основе выполненной работы, содержащим качественные и количественные

конечные результаты исследования.

Рекомендуется отчет представлять на стандартных листах писчей бумаги. В порядке исключения допускается использование развернутых школьных тетрадей. Следует оставлять поля: 2 см слева и 3 см справа.

При составлении отчета необходимо сосредоточить внимание не только на существе излагаемых вопросов, но и на точности, лаконичности изложения, на правильном расположении текста и совершенстве грамматических форм. Отчет подписывается исполнителем с указанием даты составления. Готовый отчет представляется преподавателю, ведущему лабораторные занятия, для оценки выполненной работы. Тексты отчетов студенты обязаны хранить на протяжении всего периода работы в данной лаборатории и должны представить их преподавателю повторно при получении зачета за выполнение лабораторных работ.

Графическое представление опытных данных

График является очень удобным и наглядным способом представления опытных данных. Графики строят, чтобы определить некоторые величины – наклон или отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой, изображающей зависимость между двумя переменными; чтобы установить эмпирическое соотношение между двумя величинами; чтобы наглядно проводить сравнение экспериментальных данных с теоретической кривой и др. Как правило, результаты опыта при изучении какой-нибудь зависимости получают в виде таблицы, где каждому значению одного параметра X соответствует определенное значение другого параметра Y . Если измерения выполнены с одинаковой точностью (например, на одних и тех же приборах), то все значения переменных в одном столбце должны быть приведены с одинаковой точностью, т.е. иметь одинаковую абсолютную погрешность. Таблицы подписываются в правом верхнем углу. Обычно целесообразно построить график, соответствующий таблице.

В физико-химических исследованиях принято на графиках по горизонтальной оси откладывать независимую переменную, т.е. величину, значения которой задает сам экспериментатор, а по вертикальной оси – ту величину, которую он при этом определяет.

Масштаб по осям нужно выбирать таким образом, чтобы график занимал примерно квадратное пространство, т.е. расстояние между крайними точками по оси ординат и по оси абсцисс было бы

примерно одинаковым (в случае, когда график представляет собой прямую, он должен иметь наклон, близкий к $\pm 45^\circ$). Это — общее правило, в основе которого лежит удобство последующих операций с графиком, а также стремление к наглядности. Отступление от этого правила возможно в тех случаях, когда нужно особо выделить какую-то часть кривой. При выборе масштаба нужно исходить из следующих соображений:

а) экспериментальные точки не должны сливаться друг с другом;
б) масштаб должен быть простым. Проще всего, если единице измеренной величины (или 10, 100, 0,1 единицы и т.д.) соответствует 1 см. Можно выбрать такой масштаб, чтобы 1 см соответствовал 2 или 5 единицам. Других масштабов следует избегать, поскольку иначе при нанесении точек на график придется производить расчеты в уме, и работать с таким графиком будет неудобно. Масштаб по обеим осям, как правило, разный. Вовсе не обязательно точка пересечения оси абсцисс и оси ординат должна иметь координаты (0;0). Во многих случаях полезно переносить начало координат в произвольную точку для того, чтобы полнее использовать площадь графика.

График всегда строят на миллиметровой бумаге.

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. Начинаящие 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 экспериментатора, то есть 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 на глаз с помощью логала или гибкой металлической 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 способом функция дает возможность опреде-

лать 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!). На осях следует указывать размерность величин. Для удобства работы с графиком рекомендуется придать таблице измерения такой десятичный множитель, чтобы записываемые значения были заключены примерно от 0,1 до 1000. К сожалению, часто пользуются двумя различными способами указания десятичного множителя при единице измерения, что иногда приводит к ошибкам в понимании истинного значения величины (оба метода внесения десятичного множителя в таблицы и графиках верны!). Пусть, например, концентрация некоторого вещества во времени растет и имеет порядок 10^{-6} моль/л.

На графике этот порядок можно указать двумя способами.

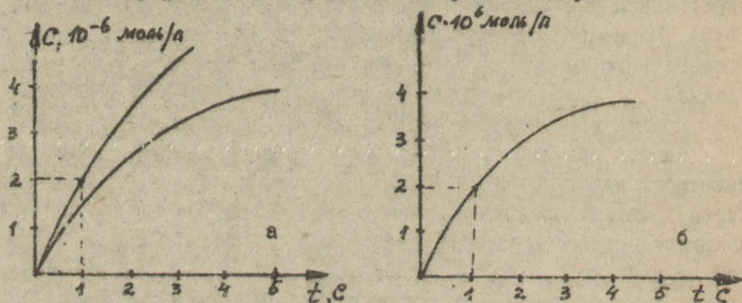


Рис.1. Два способа внесения десятичного множителя.

Первый способ представляется более естественным: после величины ставят запятую и указывают единицу измерения, в данном случае 10^{-6} моль/л. Такая запись понятнее и вряд ли может вызвать недоумение. (Обратите внимание, что знак умножения здесь отсутствует). Однако в литературе достаточно широко используется и второй способ (в нашем случае в момент времени $t = 1$ с концентрация равна $2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6$ моль/л; при втором способе по ординате имеем $2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 2$ (рис.1,б)).

Представление совокупности табличных данных в виде графика часто не является достаточным, и глазной целью оказывается получение эмпирической формулы и определение ее констант. Иногда возникают и другие задачи: например, по графику функции $y = f(x)$ найти производную dy/dx .

Существуют несколько методов дифференцирования кривой, заданной графически. Все они сводятся к нахождению касательных в точках кривой и определению тангенса угла наклона этих касательных (численно равного значению производной в данной точке).

Для нахождения тангенса угла наклона касательной нужно взять отношение длин двух отрезков a и b (рис. 2), измеренных в масштабах соответствующих осей координат x и y ($\operatorname{tg} \alpha = b/a$).

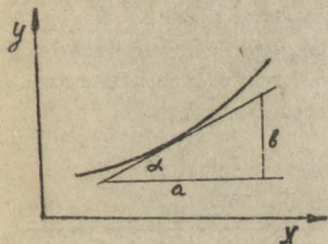


Рис.2. Дифференцирование кривой, заданной графически

Отрезки a и b рекомендуется брать достаточно большими, потому что это уменьшает относительную ошибку в измерении их длины, а следовательно, и ошибку в определении тангенса угла α . Минимальная ошибка получается при угле, равном 45° . Нужно предостеречь от непосредственного измерения угла (например, транспортиром) с последующим определением тангенса по таблицам, поскольку угол, очевидно, будет зависеть от масштабов по осям.

Наиболее быстрым и достаточно точным методом определения производной в точке является метод конечных отрезков. Пусть дана кривая $y = y(x)$ (рис.3).

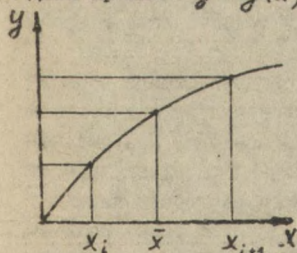


Рис.3. Метод конечных отрезков

Делим ось x на отрезки Δx_i (эти отрезки можно брать неодинаковыми, а именно большими там, где наклон невелик). Из концов каждого отрезка проводили прямые, параллельные оси y . Они пересекут кривую $y = y(x)$ в точках $y(x_i), y(x_{i+1})$. Через эти точки проводим прямые, параллельные оси x , и получаем на оси y отрезки Δy_i . Согласно теореме Лагранжа $\frac{\Delta y_i}{\Delta x_i} = \frac{dy}{dx} / x_i + \theta x_i$, то есть отношение конечных приращений равно производной в некоторой промежуточной точке. Обычно это значение производной относят к средней точке отрезка Δx , то есть считают, что $\Delta y / \Delta x \approx dy / dx$. Погрешность замены производной на отношение конечных отрезков зависит от вида функции. Для не слишком быстро меняющихся функций такая замена оказывается достаточно точной.

Правила техники безопасности при выполнении работ по физической и коллоидной химии

При проведении лабораторных работ студенты производят измерения, собирают схемы, используют механическое и электрическое оборудование, кислоты, щелочи, горючие и взрывоопасные растворители. Поэтому каждый студент должен твердо знать и выполнять все правила по технике безопасности, соблюдать тишину, чистоту и точность в работе.

Студент может быть допущен к работе в лаборатории только после прохождения инструктажа и обучения правилам техники безопасности, проверки усвоения правил безопасности работ и соответствующего оформления в специальном журнале.

Для того чтобы уберечь себя и товарищей от несчастного случая, а государственное имущество от порчи, каждый студент обязан знать и беспрекословно выполнять в лаборатории правила внутреннего распорядка, техники безопасности и противопожарной техники.

Все лабораторные опыты следует проводить строго в соответствии с учебными руководствами. Отклонения от них можно допустить только после разрешения преподавателя. Поэтому перед началом каждой работы студент должен внимательно прочесть методику и уточнить все особенности ее проведения.

Химические реакции необходимо выполнять с таким количеством и концентрацией вещества, в такой посуде и приборах и в тех условиях, как это указано в руководствах.

При возникновении каких-либо неточностей надо прекратить работу и обратиться за разъяснением к преподавателю.

Взяв вещество для опыта, нужно убедиться по записи на этикетке, что наименование его соответствует требуемому.

В основном следует работать стоя; сидя разрешается выполнять работы, которые не связаны с опасностью воспламенения, взрыва и разбрызгивания жидкостей.

При работе в вытяжном шкафу в целях более эффективного действия вентиляции требуется приподнять дверку вытяжного шкафа на $1/3 - 1/4$ ее подъема. По окончании работы необходимо плотно прикрыть дверцу шкафа.

При переносе горячих стаканов, колб, тиглей надо подложить под дно асбестовую подкладку и держать их вдали от себя. Тигли следует придерживать щипцами.

При отборе проб концентрированных или разбавленных кислот и щелочей, а также других ядовитых жидкостей следует пользоваться специальными пипетками или резиновой грушей, предотвращающими попадание опасного вещества в рот.

Идущий эксперимент нельзя оставлять без наблюдения даже на короткое время.

Образующиеся при лабораторных работах отходы — растворители, кислоты, щелочи, органические вещества нельзя выливать в канализацию, их надо слить в предназначенные для этой цели склянки с соответствующими этикетками.

Нагревательные приборы и другую аппаратуру студенты могут включать и выключать только с разрешения преподавателя или лаборанта.

В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ следует быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными жидкостями в безопасное место и принять меры к тушению пожара.

Горячие жидкости надо накрыть асбестовым одеялом, а затем, если это необходимо, засыпать песком. В других случаях нужно пользоваться огнетушителями. О возгорании немедленно сообщить преподавателю, ведущему занятие, и в пожарную охрану по телефону 01.

Если загорится одежда — не бежите, гасите пламя обертыванием одеяла, войлоком, пальто и т.д. Огнетушители в этом случае применять нельзя.

Если загорятся электрические провода, следует обесточить линию, выключив рубильник, и принять меры к тушению пожара при помощи песка, воды, асбестового одеяла, огнетушителя.

В случае возгорания в вытяжном шкафу или в лаборатории необходимо немедленно выключить вентиляционные устройства и приступить к пожаротушению имеющимися средствами.

При попадании на кожу кислот необходимо немедленно, в течение 10 мин, смывать кислоту большими количествами воды, а затем 5%-ным раствором двууглекислого натрия. При попадании на кожу щелочей также в течение 10 мин смывать щелочь большим количеством воды, затем 3%-ным раствором уксусной кислоты. Во всех случаях, когда на месте ожога появляется краснота, немедленно обратиться к врачу.

При работе со стеклянной посудой нужно быть осторожным, работать аккуратно, чтобы устранить возможность порезов кожи. В случае порезов стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть рану 2% раствором перманганата калия или спиртом. Смазать края раны йодной настойкой и забинтовать.

Категорически запрещается выносить реактивы за пределы лаборатории!

Чтобы избежать случайного попадания в пищу химических веществ, не приносите и не употребляйте еду в лаборатории.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

РАБОТА № I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ И РЯДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ. ИСХОДЯ ИЗ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

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.

Превращение различных видов энергии при химических процессах рассматривает химическая 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, т.е. 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 процессы (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.

Фазой называется совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела. Например, насыщенный раствор соли — двухфазная система: в равновесии находятся раствор и кристаллы соли, между этими частями системы, имеющими разные свойства, существует поверхность раздела.

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 энер-

гии. Внутренняя энергия системы (вещества или совокупности веществ) представляет собой ее полную энергию, которая складывается из энергии движения молекул, ядер, электронов в молекулах и атомах, внутриядерной энергии, энергии межмолекулярного взаимодействия и т.д. В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.

Определить абсолютную величину внутренней энергии в какой-либо системе невозможно. С достаточной точностью можно судить лишь об изменении внутренней энергии в результате поглощения системой энергии. Изменение внутренней энергии ΔU может быть определено как разность между внутренней энергией в конечном состоянии U_2 и ее количеством в начальном состоянии U_1 :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Первый закон термодинамики. Основные положения термодинамики гласят в форме трех ее 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: неумничожимость 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 .

Изменение внутренней энергии может происходить при поглощении или выделении системой теплоты и при совершении работы над системой или системой. При поглощении системой некоторого количества тепла Q внутренняя энергия системы увеличивается, если же в результате этого объем системы изменится, т.е. совершится работа A по изменению объема, то

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

(2)

В термодинамике тепло, поглощаемое системой, обозначается знаком "плюс", а выделяемое знаком - "минус".

Восстановление (2), выражая закон сохранения энергии, одновременно выражает и смысл первого закона термодинамики. Из соотношения (2) вытекает, что

$$\Delta u = Q - A,$$

т.е. увеличение внутренней энергии системы равно разности между сообщенным системе теплом и работой, произведенной системой.

Если объем системы остается постоянным в ходе процесса, то работа A не совершается. При $A = 0$ уравнение (2) примет вид

$$Q_v = \Delta u, \quad (3)$$

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

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

$$Q_p = \Delta u + P\Delta V. \quad (4)$$

Обозначив $u + PV = H,$ (5)

имеем $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$ (6)

Функция H называется энтальпией (или теплосодержанием). Энтальпия является мерой энергии. Связь $Q_p = \Delta H$ и $Q_v = \Delta u$ дается в виде

$$\Delta H = \Delta u + P\Delta V = \Delta u + \Delta nRT. \quad (7)$$

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. Первое начало 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 начале термодинамики

вводится функция энтропия, которая (с учетом первого начала термодинамики) позволяет предсказать направление протекания процесса.

Формулировка второго начала термодинамики. Существует функция состояния, которая называется энтропией и обозначается буквой S . Следовательно, dS - полный дифференциал

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (8)$$

здесь δQ - изменение теплоты в процессе бесконечно малого превращения;

T - температура перехода.

Знак неравенства относится к необратимому процессу, знак равенства - к обратимому.

Изменение энтропии при изменении состояния одного моля вещества записывается в виде

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (9)$$

где ΔH - скрытая теплота изменения состояния.

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

$$\begin{aligned} y &= H - TS, \\ \Delta y &= \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \quad (10)$$

Обратимый процесс — $\Delta y = 0$.

Необратимый процесс — $\Delta y < 0$.

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

$$\begin{aligned} F &= u - TS, \\ \Delta F &= \Delta u - T\Delta S. \end{aligned} \quad (11)$$

В этих условиях $\Delta F = 0$ - критерий равновесия, а $\Delta F < 0$ - критерий спонтанности.

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.

Ход работы

В данной работе применяется прибор, предложенный Сиволобовым и позволяющий довольно точно установить температуру кипения исследуемых жидкостей. Схема прибора приведена на рис. I. Пробирка I 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 со ртутным шариком термометра. В пробирку вводится очень тонкий капилляр (3), длиной около 20 мм, запаянным концом вверх. Термометр с пробиркой помещают в глицериновую или водяную баню, снабженную мешалкой, и равномерно нагревают до тех пор, пока из капилляра не начнут непрерывно выделяться пузырьки.

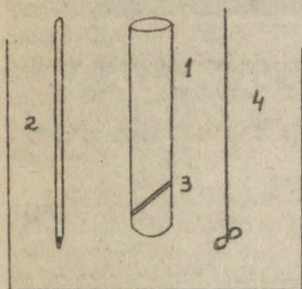


Рис. I. Прибор Сиволобова

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 температуры. Найденную температуру кипения приводят к нормальным условиям, вводя поправку ΔT , рассчитываемую по уравнению (12):

$$\Delta T = 0,0012 (P_0 - P) \cdot T, \quad (12)$$

где ΔT — поправка к температуре кипения для расчета (температуры кипения при нормальном давлении);
 P — атмосферное давление в момент начала опыта;
 P_0 — нормальное давление;
 T — экспериментальное значение температуры кипения..

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

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T} \approx 88 \frac{Дж}{моль \cdot K}. \quad (13)$$

По найденной величине теплоты испарения для одного моля исследуемого вещества рассчитывают следующие термодинамические характеристики процесса испарения при температуре кипения:

ΔG , ΔF , ΔS , ΔU , ΔH , а также эбулиоскопическую постоянную E опытной жидкости (сравните ее с табличной величиной). Расчет эбулиоскопической постоянной можно провести, используя следующую формулу:

$$E = \frac{RT^2}{1000e}, \quad (14)$$

где e — удельная теплота испарения.

Вопросы к коллоквиуму по работе

1. Правило Трутона.
2. Термодинамические величин: ΔG , ΔF , ΔS , ΔU , ΔH , их физический смысл. Уравнение для расчета этих величин из опытного значения мольной теплоты испарения.
3. Закон Рауля. Повышение температуры кипения и понижение тем-

пературы замерзания растворов. Эбулиоскопическая постоянная жидкости (Е), ее физический смысл, расчет Е по данным эксперимента.

Решить следующие задачи

1. Теплота образования FeO_2 (г) - 821,3 кДж/моль, а теплота образования Fe_2O_3 (г) - 1675,0 кДж/моль. Рассчитать тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.
2. Определить изменение внутренней энергии при испарении 20 г этанола при температуре кипения 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь.

РАБОТА № 2. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

Раздел физической химии, изучающий тепловые изменения при химических реакциях, называется термохимией. Основы термохимии заложены еще М.В. Ломоносовым. Было установлено, что все химические реакции сопровождаются поглощением или выделением тепловой энергии. Реакции, идущие с выделением тепла, называются экзотермическими, а с поглощением тепла - эндотермическими.

Количество выделенного или поглощенного тепла при той или иной химической реакции называется тепловым эффектом. При этом необходимо выполнение следующих условий:

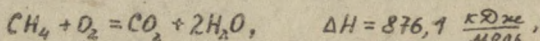
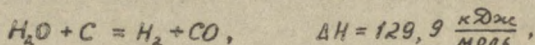
1. Единственной работой является работа расширения.
2. Объем или давление в процессе постоянны.
3. Температуры исходных веществ и продуктов одинаковы.

Тепловой эффект обычно относят к молю реагирующего вещества и выражают в джоулях.

В термохимии при обозначении тепловых эффектов применяются знаки, обратные тем, которые используются в термодинамике:

тепловой эффект реакции, которая сопровождается выделением теплоты, считается положительным, в случае поглощения теплоты — отрицательным.

Для записи химических процессов в термохимии пользуются так называемым термохимическим уравнением, в котором, наряду с химическими формулами, указывается и тепловой эффект реакции:



т.е. при взаимодействии 1 моль воды с 1 моль углерода поглощается 129,9 кДж, а при взаимодействии 1 моль метана с 2 моль кислорода выделяется 876,1 кДж.

Поскольку во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии, то все законы термохимии являются следствием первого закона термодинамики.

из 1 закона термодинамики $Q = \Delta U + P\Delta V$ следует:

1) Если реакция протекает при постоянном объеме, при этом не совершается электрической и других видов работы, то теплота реакции равна изменению внутренней энергии системы

$$Q_v = u_2 - u_1 = \Delta u. \quad (15)$$

2) Если реакция протекает при постоянном давлении и совершается только работа расширения (другие виды работы отсутствуют), то теплота реакции равна изменению энтальпии

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P\Delta V = (u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1) = \\ &= (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1) = \Delta H. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, в этих двух случаях теплота процесса равна изменению функции состояния, поэтому не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояний.

Факт независимости суммарной теплоты реакции от пути процесса был экспериментально установлен русским ученым Г.И.Гессом в 1936 году, еще до установления 1 закона термодинамики, и является основным законом термохимии. Он гласит:

тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса.

Закон Гесса широко используется в термохимических расчетах. Обращаясь к термохимическим уравнениям, как к алгебраическим, можно вычислить тепловые эффекты процессов, для которых экспериментальные данные либо отсутствуют, либо получить их невозможно. При расчетах широко используются термохимические таблицы, где приведены тепловые эффекты процессов в виде изменения энтальпии системы при стандартных условиях.

В термохимии определяют различные тепловые эффекты: теплоту образования химических соединений, теплоту горения, теплоту растворения, теплоту нейтрализации, теплоту гидратации и др.

При смешении жидкостей и при растворении в жидкостях твердых тел и газов происходит поглощение или выделение теплоты, которое нередко достигает значительной величины. Эта теплота определяется экспериментально путем непосредственного смешения компонентов в калориметре, а также может быть вычислена из других термодинамических величин.

Обычно теплоту растворения рассчитывают на моль растворенного вещества, однако для растворов жидких компонентов теплоту растворения нередко относят к одному молю раствора.

Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и концентрации образующегося раствора. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

Интегральная теплота растворения

Интегральная теплота растворения – тепловой эффект растворения одного моля или одного грамма растворяемого вещества в данном количестве растворителя (соответственно молярная и удельная интегральные теплоты растворения).

Теплоты растворения твердых веществ с атомной или молекулярной решеткой сравнительно невелики и близки к теплоте плавления.

При растворении твердого вещества (соли) идут следующие процессы:

1) поглощение теплоты при разрушении кристаллической решетки и удаление элементов ее на расстояния в соответствии с объемом раствора;

2) выделение теплоты при гидратации или сольватации каждой молекулы или иона молекулами растворителя. В бесконечно разбавленном растворе

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$$

Обе величины имеют порядок сотен джоулей, но разность их имеет порядок десятков джоулей. Поскольку $\Delta H_{\text{реш}}$ и $\Delta H_{\text{гидр.}}$ имеют разные знаки, то возможны значения $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ и $\Delta H_{\text{раств}} > 0$. При больших концентрациях $\Delta H_{\text{раств}}$ является функцией концентрации раствора. Для сильно разбавленных растворов она приближается к предельной величине $\Delta H_{\text{раств}}$ в бесконечно разбавленном растворе. Следует ввести понятие интегральной теплоты разбавления раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества при концентрации C до бесконечного разбавления. Соотношение между $\Delta H_{\text{раств}}$ и $\Delta H_{\text{разбав}}$ выражается в виде

$$\Delta H_{\infty \text{раств}} = \Delta H_{\text{т.раств}} + \Delta H_{\text{разбав.}}$$

Дифференциальная теплота растворения – тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения одного моля вещества (второго компонента) в бесконечно большом количестве раствора некоторой постоянной концентрации (n_2 моль растворенного вещества на n_1 моль растворителя).

Этому определению соответствует равенство

$$\Delta H_2 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}, \quad (17)$$

т.е. дифференциальная теплота растворения есть частная производная от тепла процесса растворения по количеству вещества n_2 , растворенного в данном количестве растворителя (при отсутствии полезной работы). Теплота растворения моля растворителя в растворе постоянной концентрации называется парциальной или дифференциальной теплотой разбавления. Дифференциальные теплоты растворения и разбавления являются парциальными молярными величинами.

Парциальные молярные величины вводятся для термодинамического описания многокомпонентных систем.

Парциальной мольной величиной компонента называется частная производная от какого-либо экстенсивного свойства по числу молей этого компонента при постоянном P, T и числах молей остальных компонентов. Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если к большему объему раствора данной концентрации при постоянных $P_{\text{общ}}$ и T добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменится, и соответствующие изменения свойства раствора будут парциальной мольной величиной добавленного компонента. Отсюда можно дать еще одно определение: парциальной мольной величиной компонента раствора называется изменение экстенсивного свойства ($V, S, u, y, F, H, C_p, C_v$) при изменении количества этого компонента на 1 моль при постоянном давлении, температуре и числах молей остальных компонентов.

Введение парциальных мольных величин вызвано тем, что экстенсивные свойства раствора не складываются аддитивно из свойств чистых компонентов. Так, например, при смешении 100 мл воды и 100 мл серной кислоты общий (суммарный) объем равен 182 мл, а не 200 мл, т.е. происходит сжатие раствора.

Парциальные величины могут быть мольными или удельными в зависимости от того, выражены массы в молях или граммах. Парциальные величины говорят как о качественном (+ или -), так и количественном (число) влиянии при изменении числа молей системы. Парциальные теплоты не могут быть определены методом калориметрии и вычисляются из интегральных теплот или других данных. Поэтому определение парциальной мольной энтальпии (или дифференциальной теплоты) растворения сводится к построению зависимости тепла процесса растворения ΔH от количества растворенного вещества n (в молях) и последующему графическому дифференцированию полученной кривой. Т.к. $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$

есть тангенс угла наклона касательной к кривой в данной точке, то

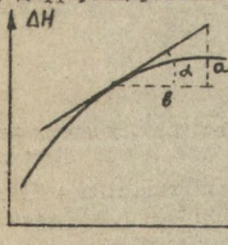
$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \frac{Q}{\delta} \quad (18)$$


Рис. 4. Графическое определение дифференциальной теплоты растворения

Экспериментальная часть

Цель работы. Определить дифференциальные теплоты растворения из экспериментальных данных по интегральным теплотам растворения.

Принадлежности к работе:

1. Калориметр с мешалкой,
2. Термометр Бекмана,
3. Исследуемые соли.

Для построения зависимости теплоты процесса от количества растворенного вещества необходимы по крайней мере четыре точки. Поэтому проводим четыре опыта с четырьмя различными количествами растворенного вещества и одинаковыми порциями растворителя и рассчитываем количество выделяющегося тепла. Определение теплот растворения проводим в калориметре.

Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также гелиежестостей.

Каждый калориметр характеризуется своей "постоянной". Постоянная калориметра – это количество тепла, которое необходимо подвести к участвующим в теплообмене частям калориметра, чтобы поднять его температуру на один градус.

Для работы применяют калориметр с воздушной изотермической оболочкой. Постоянная калориметра измеряется по известной теплоте растворения какой-либо соли (чаще KCl). Для этого измеряют градиент температуры при растворении соли в воде и, зная теплоту ее растворения, рассчитывают постоянную калориметра по уравнению теплового баланса

$$\Delta H = [(v + g) \cdot c + K] \frac{\Delta t \cdot M}{g}, \quad (19)$$

где ΔH – молярная теплота растворения соли (для KCl

$$\Delta H = 17,51 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

v – навеска воды;

g – навеска соли;

K – постоянная калориметра;

c – теплоемкость раствора (для растворов неорганических веществ);

M – молекулярная масса растворенного вещества;

Δt – действительное изменение температуры (градиент

температуры) в процессе растворения (находится графически).

Отсюда
$$K = \frac{\Delta H \cdot g}{\Delta t \cdot M} - (v + g) \cdot C. \quad (20)$$

Порядок выполнения работы

Во внутренний металлический стакан наливают 400 мл дистиллированной воды и закрывают крышкой, в которой имеются три отверстия для термометра, мешалки и воронки, в которую будет высыпаться навеска соли.

В большее отверстие крышки вставляют установленный между 2 и 3 градусами термометр Бекмана так, чтобы ртутный резервуар был закрыт водой, но находился выше лопастей мешалки (проверить поворотом мешалки от руки).

Начинают запись температуры через каждые 30 с в течение 5 мин. После десяти отсчетов через воронку, вставленную в третье отверстие крышки, высыплют соль (5г) и продолжают записывать температуру через 30 с в течение 5 мин. По окончании опыта преследуют полноту растворения соли; в случае неполного растворения опыт повторяют.

Результаты эксперимента вносят в таблицу.

№ п/п	Время от начала опыта, мин	Показания термометра для воды	Время от начала опыта, мин	Показания термометра для раствора

В ходе калориметрического опыта, проводимого в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, проведенного в условиях, исключающих тепловые потери. Поэтому действительное изменение температуры в процессе растворения соли определяется графическим методом.

Графический метод определения действительного изменения температуры

Полученные данные наносят на график, откладывают по оси абсцисс время, по оси ординат — температуру. На рис. 5 приведена зависимость $t = f(\tau)$. Время, относящееся к участку АВ, называется "начальным периодом", ВС — "главный период", СД — "ко-

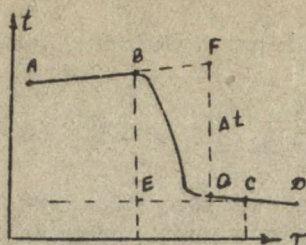


Рис. 5. Зависимость $t = f(T)$

нечный период".
Чтобы определить Δt , продолжат линии АВ и СД, проектируют точки В и С на ось абсцисс. Отрезок ЕС делят пополам, из середины (точка К) восстанавливают перпендикуляр. Отрезок перпендикуляра QF между экстраполированными прямыми АВ и СД, выраженный в градусах с учетом направления изменения температуры, дает истинное значение Δt .

Постоянную калориметра, определенную описанным выше методом, можно использовать при дальнейших измерениях с помощью данного калориметра.

В качестве объектов исследования можно брать соли KCl , KNO_3 , $NaNO_3$ и др. в пределах концентраций 0,1–0,3 м.

По указанию преподавателя взять четыре навески данной соли и провести четыре опыта по определению теплоты растворения с одинаковыми порциями растворителя (400 мл).

Задание

1. По полученным данным графическим методом определить действительное изменение температуры в каждом опыте.
2. По уравнению теплового баланса вычислить количество тепла, выделившееся или поглотившееся в калориметре в каждом из опытов:
$$Q = [(v + g)C + K] \Delta t.$$
3. По навескам соли вычислить количество молей растворенного вещества.
4. Построить зависимость тепла процесса растворения соли от числа молей растворенного вещества.
5. По величине тангенса угла, образованного касательной к кривой и осью абсцисс, определить величину дифференциальной теплоты растворения (парциальную молярную энтальпию растворенного вещества).

Работа

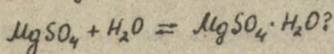
11-й закон термодинамики, его аналитическое выражение.

2. Что такое функция состояния? В каком случае термодинамический параметр является "функцией состояния"?
3. Чему равны и как связаны между собой тепловые эффекты процессов при постоянном давлении и постоянном объеме?
4. Дать понятие теплового эффекта химической реакции. В каком случае тепловой эффект процесса не зависит от пути?
5. Сформулируйте закон Гесса. Какие следствия из него вытекают?
6. Дать определение понятий: теплота образования, теплота сгорания, теплота растворения, разбавления, нейтрализации, гидратации. Как они определяются экспериментально?
7. Что такое интегральная и дифференциальная теплоты растворения? Как на практике определяется дифференциальная теплота растворения?
8. Какие физико-химические процессы идут при растворении соли? Из теплот каких процессов складывается теплота растворения?
9. Постоянная калориметра, ее физический смысл, методы определения.
10. Как правильно и точно найти изменение температуры в процессе растворения соли?

Решить следующие задачи

1. Теплота растворения BaCl_2 — 8,66 кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 29,16 кДж/моль. Какова теплота растворения $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

2. Теплота растворения MgSO_4 и $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равна соответственно — 84,85 кДж/моль и — 55,64 кДж/моль. Какова теплота гидратации MgSO_4 при переходе



3. Рассчитать теплоту перехода серы ромбической в моноклиническую, если теплота сгорания ромбической серы — 297,5 кДж/моль, а теплота сгорания моноклинической серы — 300,1 кДж/моль.

4. Определить дифференциальную теплоту растворения соли KCl

по следующим экспериментальным данным.

№ опыта	Количество растворенной соли (г) в 500 мл воды	Количество выделившегося тела, Дж.
1.	7,5	607,8
2.	14,9	1363,9
3.	22,4	1810,2
4.	26,1	1953,5
5.	29,8	2016,1

РАБОТА № 3. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

В гетерогенных системах возможны, с одной стороны, переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ и др.), а с другой стороны — химические реакции.

Гетерогенными фазовыми равновесиями называются равновесия, устанавливающиеся в физических процессах перехода вещества из одной фазы в другую (кипение жидкостей при постоянном давлении, выпадение кристаллов и т.п.).

Равновесию в гетерогенных системах отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, а также минимальное значение одного из потенциалов или максимальное значение энтропии всей системы при соответствующих условиях.

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, устанавливаются правилом фаз, которое было введено Гиббсом в 1876 году.

Определим понятия "фаза", "компонент", "число степеней свободы".

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей

системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества) и ограниченных от других частей некоторой поверхностью раздела: так, например, в системе, состоящей из воды и льда, все куски льда образуют фазу, а вода - другую.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется составной частью системы, например, в водном растворе хлорида натрия составные части вода и NaCl , но не ионы Na^+ и Cl^- .

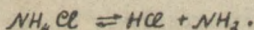
Компонентами называются независимые составляющие, наименьшего числа которых достаточно для построения любой фазы системы, находящейся в равновесии.

Составной частью системы называют вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее.

Если в системе отсутствуют химические реакции, то количество составных частей равно количеству компонентов. Например, простейшая однофазная многокомпонентная система состоит из смеси газов: гелия, водорода и аргона. В этой системе невозможны никакие химические реакции, следовательно, число компонентов равно числу составных частей, т.е. трем.

Если же в системе протекают химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе.

Рассмотрим двухфазную систему, например, состоящую из твердого хлористого аммония и находящихся над ним газообразных аммиака и хлористого водорода:



При равновесии концентрации веществ, образующих газообразную фазу, подчиняются уравнению

$$[\text{HCl}] \cdot [\text{NH}_3] = K,$$

а поэтому число компонентов равно $3 - 1 = 2$, т.е. для построения заданной двухфазной системы достаточно двух веществ, например NH_3 и HCl или NH_4Cl и HCl .

Число степеней свободы f , или число независимых пе-

ременных, определяется числом переменных, которые можно менять, не вызывая появления или исчезновения новых фаз. Если число степеней свободы равно единице, то систему называют моновариантной, систему с двумя степенями свободы называют дивариантной и т.д. Если число степеней свободы равно нулю, то систему называют нонвариантной.

Правило фаз Гиббса записывается так:

$$f = n + 2 - K, \quad (21)$$

где n — число компонентов;

K — число фаз;

2 — независимые переменные (P и T).

Оно может быть сформулировано следующим образом: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два и минус число фаз. Если условия существования системы определяются кроме давления и температуры еще какими-либо переменными, например электрическим потенциалом, то число переменных возрастает на единицу, и уравнение Гиббса принимает вид

$$f = n + 3 - K. \quad (22)$$

Если наоборот некоторые из параметров состояния системы поддерживаются постоянными, то число независимых переменных уменьшается. Так, при $T = \text{const}$ имеем

$$f = n + 1 - K. \quad (23)$$

В уравнениях состояния двухкомпонентных систем число переменных равно четырем: T, P, C_1 и C_2 . Таким образом, для построения полной диаграммы состояния необходимо располагать системой координат четырех измерений. Подобное построение невозможно, поэтому выбирают такие независимые переменные системы, которые позволяют сделать необходимые упрощения. В практике пользуются плоскостными диаграммами, для этого изучают систему при $P = \text{const}$, а концентрацию выражают в мольных долях N первого компонента, тогда мольная доля второго компонента определяется как $1 - N$, или выражают концентрацию

в массовых или мольных процентах. В конденсированных системах, состоящих только из твердых и жидких фаз, мы имеем дело с двумя переменными T и C и самое большое с тремя фазами: жидкой и двумя твердыми. Для изображения таких систем можно пользоваться плоскостями. Так как давление слабо влияет на объем жидких и твердых фаз, то, проводя опыт под атмосферным давлением, можно с ним не считаться. Правило фаз Гиббса примет вид

$$f = n + 1 - K. \quad (24)$$

В качестве простейших двухкомпонентных конденсированных систем рассмотрим бинарные сплавы. Компонентами могут быть как простые вещества, так и различные химические соединения. Эти компоненты могут не давать химических соединений и могут образовывать химические соединения.

Рассмотрим первый случай, когда между компонентами нет химических взаимодействий. Пусть мы имеем два металла или две соли A и B , температуры плавления которых t_A и t_B .

В тех случаях, когда компоненты не образуют твердых растворов, добавки другого вещества всегда понижают температуру плавления первого, поэтому в результате добавления B к A и A к B температура плавления смесей будет понижаться. Кривые плавления смесей — $A \cdot BC$ и $B \cdot AC$; такие кривые встречаются в точке C . Проведя горизонтальную линию DE через точку C , разобьем диаграмму на области или поля, физический смысл которых надо выяснить. Выше кривых $A \cdot CB$ лежит область жидких расплавов — L . Станем охлаждать расплав в точке "а", в точке "в", фигуративной точке расплава, он встретит кривую $AB \cdot C$, где из расплава (однофазной системы, пар не считаем) выделится чистый компонент A . Точка "в" переходит в двухфазную систему. Расплав станет богаче компонентом A , его температура затвердевания понизится, точка "в" будет двигаться по направлению к "с". Все время при продолжающемся охлаждении из расплава будет выпадать компонент A . Когда расплав придет в "с", он затвердеет весь при постоянной температуре, подобно индивидуальному веществу, и цементирует ранее выпавшие кристаллы A .

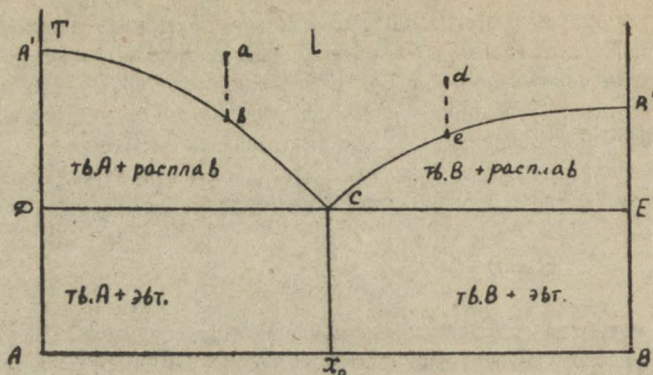


Рис. 6. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

В этом примере мы имеем конденсированную систему, если не считать давления как переменной и пара как фазы. Тогда число степеней свободы

$$f = n + 1 - K,$$

$$f = 3 - K.$$

Следовательно, расплав обладает двумя степенями свободы. Вдоль линии $A'B$ выпадает вторая фаза, и в полях $ABED$ имеем двухфазную гетерогенную систему с одной степенью свободы

$$f = 3 - 2 = 1.$$

В точке C мы имеем три фазы (A , B и расплав), следовательно, число степеней f равно нулю, и координаты точки C , точки эвтектики, состав и температура постоянны. Затвердевшая смесь в точке C называется эвтектической смесью, а точка C — эвтектической.

Аналогично можно рассмотреть и d . Кривая $A'SB$ характеризует выпадение компонентов A — вдоль линии $A'S$ и B — вдоль линии $B'S$, называется линией ликвидуса (жидкий), выше ее находится расплав, ниже — гетерогенная область. Поле $ADCx_0$ отвечает твердым сплавам кристаллов A плюс эвтектика, поле $BESx_0$ — твердым B плюс эвтектика. Линия DE называется лини-

ей солидуса (твердый), ниже ее находятся твердые смеси А с В. Точки А' и В' характеризуют чистые компоненты А и В.

Диаграмма состояния, подобная описанной выше, строится на основании опытных данных. Первые работы по изучению зависимости между концентрацией и температурой растворов, равновесных с кристаллической фазой, были выполнены около двухсот лет назад М.В. Ломоносовым и несколько раньше Глаубером. Как в этих, так и в ряде следующих работ состав раствора, равновесного с кристаллами, определяется с помощью химического анализа. Этот метод хорош не всегда. Наиболее общим современным методом определения температур равновесия между твердыми и жидкими фазами является метод термического анализа, который не требует ни механического разделения, ни химического анализа находящихся в равновесии фаз. Существуют две основные методики термического анализа: визуальный метод и метод кривых время - температура. Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные для глаза кристаллы, затем система медленно нагревается и отмечается температура исчезновения кристаллов.

При тщательном выполнении работы температура исчезновения кристаллов отличается менее чем на $0,1^{\circ}\text{C}$. Проводя ряд опытов с серией растворов различной концентрации, получают данные для построения кривой зависимости температуры начала кристаллизации от состава растворов.

Метод кривых время - температура является наиболее ценным методом термохимического анализа, так как применим к любым системам и позволяет исследовать системы при любых температурах. Особо широкое распространение этот метод получил после работ Г.С. Курнакова, который разработал конструкцию регистрирующего пирометра с автоматической записью температуры охлаждения или нагревания системы. Температура измеряется термопарой, а наиболее высокие температуры - оптическим методом. В методе кривых время - температура используется тот факт, что, пока в охлажденной системе не происходит никаких превращений, температура падает практически с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве или переход одной кристаллической модификации в другую сопровождаются выделением теплоты, вследствие чего понижение температуры замедляется или временно

прекращается. Следовательно, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. На основании кривых охлаждения для ряда растворов различной концентрации строится диаграмма состояния изучаемой системы, как это показано на рис. 7. Следует обратить внимание на то, что в течение всего времени кристаллизации чистых компонентов (кривые 2 и 7) и эвтектической смеси (кривая 4) температура остается постоянной, поскольку состав расплава не меняется, поэтому на кривых охлаждения появляются горизонтальные участки.

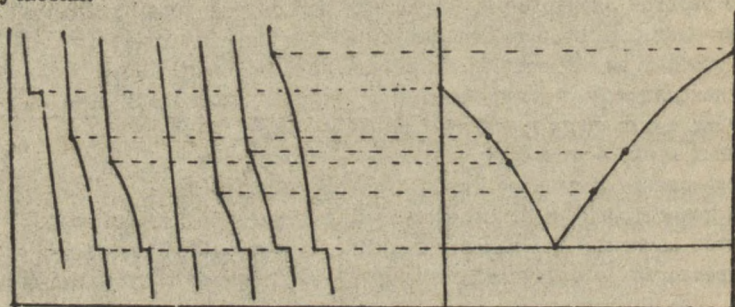


Рис. 7. Построение диаграммы плавкости
двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

При кристаллизации же смесей другого состава (кривые 1 - 4) сначала, поскольку состав раствора меняется, происходят лишь замедление охлаждения и наблюдается изменение наклона кривой, горизонтальный же участок появляется, когда начинается кристаллизация эвтектической смеси.

Экспериментальная часть

Цель работы:

- 1) Ознакомление с методом термического анализа на примере смеси, данной преподавателем.
- 2) Построить кривые охлаждения для смесей различного состава.
- 3) Построить диаграмму плавкости.

Принадлежности к работе:

Семь- девять пробирок с пробками, в которые вставлены термо-

метры со шкалой на 100°C и проволочные мешалки; штатив для пробирок. Большая пробирка или колбочка для использования ее в качестве воздушной рубашки, стакан емкостью 500 мл, электроплитка, асбестовая сетка, аналитические весы, секундомер, полотенце, исследуемое вещество.

В качестве исследуемых веществ можно использовать следующие: фенол-нафталин, нафталин-нитротолуол, нафталин-ди-финиламин, нафталин-п-нитрофенол, камфора-бензойная кислота и др.

В качестве примера приведем данные для диаграмм плавокости камфора-бензойная кислота.

Таблица I

Состав смеси, мас. %		Температура выделения первых кристаллов	Температура застывания всей смеси (эвтектика)
Камфора	Бензойная кислота		
100	0	178	—
80	20	115	57,0
60	40	60	56,6
30	70	97	56,6
10	90	114	56,5
0	100	121	—

Нафталин, мас. % -		0	15	30	40	60	75	90	100
n - нитротолуол		100	85	70	60	40	25	10	0

Нафталин, мас. %		100	80	70	50	40	20	16	10	0
- фенол		0	20	30	50	60	80	84	90	100

Выполнение работы

В восемь-девять пробирок всыпают по 5г смеси состава, указанного преподавателем. Пробирки со смесями закрывают пробками (эти смеси готовят один раз и в дальнейшем они могут быть использованы и другими студентами), через которые проходит термометр на 100°C и проволочная мешалка, и устанавливают в штативе. В стакане емкостью 500 мл нагревают воду до кипения и опускают туда одну из пробирок с веществом. Когда вещество расплавится и нагреется до 100°C , пробирку

вытирают насухо полотенцем и укрепляют в воздушной рубашке. Замечают время по секундомеру и записывают температуру вещества в пробирке каждые 30 с, все время перемешивая содержимое пробирки мешалкой со скоростью 1 об /с. То же самое продолжают со следующими пробирками. Полученные результаты записывают в табл.2.

Таблица 2

Измерения (инт. 0,5 мин)	Температура смеси (град) в пробирке								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1									
2									
3									
4									

На основании полученных результатов строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат - температуру смеси. По изломам кривых охлаждения определяют температуру отвердевания эвтектики, а также длительность отвердевания эвтектики смесей разного состава. Результаты записывают в табл.3. На основании данных этой таблицы строят диаграмму плавкости исследуемой системы, откладывая на оси ординат температуру начала кристаллизации, а на оси абсцисс - состав смеси.

Таблица 3

№ смеси	Состав смеси нафталин-фенол		Температура начала крис- таллизации	Отвердевание эвтек- тики	
				темпера- тура	продолжитель- ность темпер. остановок
1	100	0			
2	80	20			
3	70	30			
4	50	50			
5	40	60			
6	20	80			
7	16	84			
8	10	90			
9	0	100			

Вопросы к коллоквиуму

1. Каковы общие термодинамические условия равновесия в гетерогенных системах?
2. Дать определение понятий фаза, составная часть, число степеней свободы.
3. Правило фаз Гиббса, его значение.
4. Основные принципы физико-химического анализа.
5. Термический анализ, его методы.
6. Каким уравнением определяется наклон кривых на диаграмме состояния однокомпонентной системы?
7. Что такое линия ликвидуса, солидуса, эвтектическая точка?
8. Правило рычага.

Решить следующие задачи

1. В водном растворе солей в результате анализа установлены ионы: Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- . Сколько составных частей и компонентов в этой системе?
2. Пользуясь правилом фаз, найти число степеней свободы системы, состоящей из смеси NH_4Cl , NH_3 , HCl :
 - а) при низкой температуре;
 - б) при высокой температуре.
3. По диаграмме плавкости системы золото-платина определить:
 - а) какая часть расплава, содержащего 40% платины, затвердеет, если его охладить до 1300°C ?
 - б) указать смысл полей и линий на диаграмме. (рис. 8),

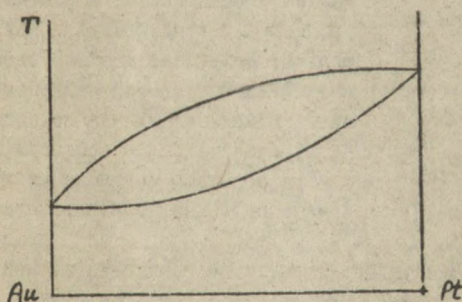


Рис. 8. Диаграмма плавкости системы $\text{Au}-\text{Pt}$.

РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Э.Д.С. 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 на 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. 9.) . Возможны следующие три случая при равновесии Me/Me^{+n} .

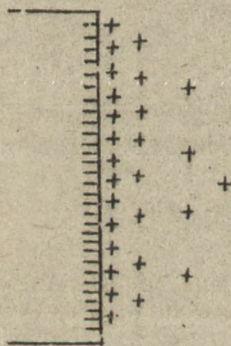


Рис. 9. Двойной электрический слой на границе металл - раствор.

1. Если химический потенциал ионов металла в пластинке больше, чем в растворе $\mu_{Me^{+n}, пласт} > \mu_{Me^{+n}, р-р}$, 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, который является причиной появления скачка потенциала на границе металл - раствор.

2. При обратном соотношении химических потенциалов ионов металла

в пластинке и растворе $\mu_{Me^{+n}, пласт} < \mu_{Me^{+n}, р-р}$ пластинка заряжается положительно, вследствие осаждения на ней ионов металла. Таким образом, на грани раздела различных проводников создаются скачки потенциалов, в результате чего

в гальваническом элементе создается ЭДС.

3. Если $M_{\text{Me}}^{\text{н, пласт}} = M_{\text{Me}}^{\text{ст}}, p-p$, 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. 10). Элемент состоит из медного и цинкового электродов, которые погружены соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 .

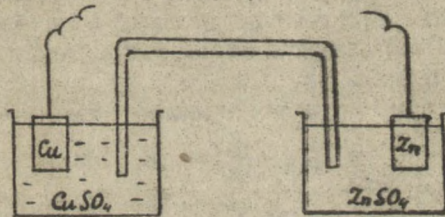
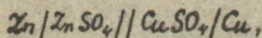
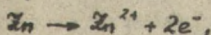


Рис. 10. Элемент Даниэля-Якоби

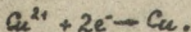
Этот элемент может быть схематически записан в виде



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.



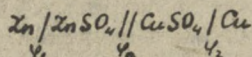
В элементе Даниэля-Якоби во внешней цепи отрицательные заряды — электроны движутся от цинкового электрода к медному. Суммарный химический процесс, протекающий в элементе Даниэля-Якоби, складывается из отдельных процессов у электродов и выра-

жается уравнением $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

Электродвижущая сила гальванического элемента

Электродвижущая сила 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_3 — скачок потенциала на границе двух жидкостей (диффузионный потенциал). Наибольшие скачки потенциалов наблюдаются в местах соприкосновения металла с раствором.

Электродный потенциал выражается уравнением (Нернста)

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a, \quad (25)$$

где φ_0 — стандартный потенциал (потенциал, измеренный при $a = 1$ и $T = 298$ K). Для большинства электродов φ_0 даны в справочниках:

- R — универсальная газовая постоянная;
- T — абсолютная температура;
- z — валентность катиона;
- F — число Фарадея;
- a — активность катионов.

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

$$a = f \cdot c, \quad (26)$$

где f — коэффициент активности (значения для некоторых электролитов при различных концентрациях приводятся в справочниках);

c — концентрация электролита.

Подставляя в уравнение (26) числовые значения постоянных величин $R = 8,314$ Дж/моль К, $T = 298$ К,

получим

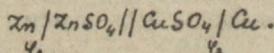
$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0.059}{z} \lg f.c.$$

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 АВ, распадающегося на ионы А и В, диффузионный потенциал может быть определен из уравнения

$$\varphi_d = \frac{u_A - u_B}{u_A + u_B} \cdot \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2},$$

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

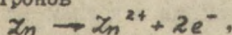
Точно измерить диффузионный потенциал невозможно, т.к. на скорость диффузии ионов кроме состава раствора влияет много побочных факторов. При точных измерениях ЭДС цепи диффузионный потенциал стремится настолько уменьшить, чтобы он не влиял на величину ЭДС. Одним из наиболее надежных способов уменьшения величины диффузионного потенциала является включение между электролитами солевого мостика. Солевой мостик — это трубка, наполненная агар — агаром, насыщенным электролитом, у которого подвижности катиона и аниона близки (KCl , $MgCl_2$, KNO_3). Схематически устранение диффузионного потенциала при помощи солевого мостика обозначается двумя вертикальными черточками:



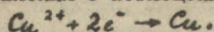
Если диффузионный потенциал устранен, то ЭДС цепи равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов

$$E = \varphi_2 - \varphi_1.$$

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 (25) и (26), получим ЭДС элемента Даниэля — Якоби

$$E = \varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f_{Cu^{2+}} \cdot C_{Cu^{2+}}}{f_{Zn^{2+}} \cdot C_{Zn^{2+}}}$$

Значения φ_{Cu}^0 , φ_{Zn}^0 , $f_{Cu^{2+}}$, $f_{Zn^{2+}}$ берем в справочнике химических величин.

Экспериментальная часть

Компенсационный метод измерения ЭДС гальванического элемента

ЭДС гальванического элемента измеряется компенсационным методом. Непосредственное измерение ЭДС с помощью чувствительного вольтметра имеет существенные недостатки. Вольтметр будет показывать падение напряжения во внешней цепи, которое зависит от сопротивления вольтметра. Его показания могут быть очень близки к ЭДС в том случае, если сопротивление вольтметра очень велико. Это условие не всегда удается выполнить.

Кроме того, при работе гальванического элемента в нем происходят различные химические и концентрационные изменения, ведущие к уменьшению ЭДС (явления поляризации). В последнем легко убедиться, если в течение длительного времени проследить за показаниями включенного в цепь вольтметра: показания будут непрерывно падать.

Компенсационный метод измерения ЭДС свободен от этих недостатков. На рис. 10 приведена принципиальная схема компенсационной установки.

Сущность метода компенсации состоит в том, что ЭДС исследуемого элемента сравнивается с известной, близкой по величине ЭДС. В качестве известной ЭДС используют элемент Вестона (4). Для питания реохорда к концам его присоединяют аккумулятор (I). Если проволока на реохорде однородна, то на единицу длины проволоки приходится падение напряжения.

Для определения ЭДС исследуемого элемента его присоединяют в боковую цепь так, чтобы направление тока элемента было противоположно току аккумулятора. Передвигаая подвижный

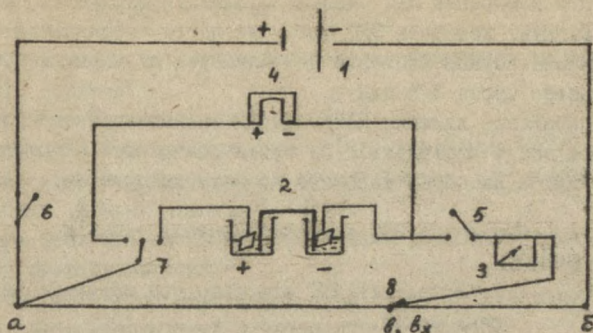


Рис. II. Схема установки для определения ЭДС:

1 - аккумулятор; 2 - исследуемый гальванический элемент;
3 - гальванометр; 4 - нормальный элемент; 5, 6 - телеграфные
ключи; 7 - переключатель; 8 - подвижной контакт

контакт(8) вдоль проволоки "аб", можно найти такое положение, при котором падение напряжения аккумулятора на участке "авх" равно ЭДС исследуемого элемента. В этот момент гальванометр в боковой цепи покажет отсутствие тока, в покое ЭДС будет равна

$$E_x = E_{ак} \frac{ав_x}{аб}. \quad (28)$$

Т.к. значение $E_{ак}$ неизвестно, в боковую цепь включают нормальный элемент Вестона, ЭДС которого при 298 К $E_{н.э} = 1,0183В$. Скомпенсировав таким же образом ЭДС нормального элемента, получим

$$E_{н.э} = E_{ак} \cdot \frac{ав}{аб}, \quad (29)$$

ав - отрезок реохорда, на котором падение напряжения аккумулятора равно ЭДС нормального элемента. Разделив (28) на (29), получим

$$E_x = E_{н.э} \frac{ав_x}{аб}.$$

При измерении ЭДС следует соблюдать следующие правила:

1. Не следует измерять ЭДС сразу же после составления цепи, т.к. окончательное значение ЭДС элемента и аккумулятора устанавливается через 3-5 мин.
2. Во избежание явления поляризации гальванического элемента (которое может наблюдаться во время измерения) необходимо замыкать ключи на очень короткие промежутки времени.

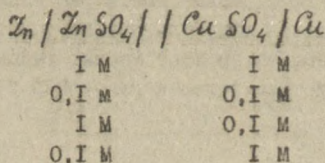
Измерение ЭДС элемента Даниэля - Якоби

Цель работы:

1. Вычислить ЭДС элемента при заданных концентрациях солей.
2. Приготовление гальванического элемента и измерение его ЭДС.
3. Сравнение экспериментально полученных результатов с вычисленными.

Выполнение работы

Для определения ЭДС элемента Даниэля-Якоби составляем цепи с различными концентрациями растворов солей:



Составляем компенсационную схему (см. рис. 10), определяем ЭДС указанных гальванических элементов. Результаты вычислений по уравнению (27) и экспериментального определения ЭДС заносят в таблицу.

Схема цепи (с указанием концентраций электролитов)	E_x	E_x	Относительная ошибка
	вычисл.	экспер.	
	!	!	!

Вопросы к коллоквиуму

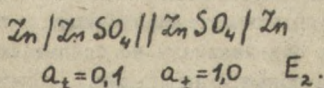
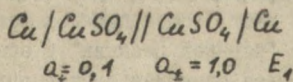
1. В чем причины возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор?
2. Что такое гальванический элемент?
3. В чем суть компенсационного метода измерения ЭДС?
4. Какие реакции протекают на положительных и отрицательных электродах элемента Даниэля – Якоби?
5. Какую роль при измерении ЭДС гальванических элементов выполняет элемент Вестона?
6. Чем определяется величина и знак электродного потенциала?
7. Что такое стандартный электродный потенциал?
8. Каковы причины возникновения диффузионного потенциала?
9. Какие гальванические элементы называются химическими, какие концентрационными?

Решить следующие задачи

1. Вычислить при 298 К ЭДС медно-цинкового элемента, в котором концентрация ионов Cu^{2+} равна 0,001н и ионов Zn^{2+} 0,1н. Стандартный потенциал медного электрода $\varphi_0 = 0,346$ В, а цинкового $\varphi_0 = -0,74$ В. Диффузионным потенциалом пренебречь.

2. Какой из членов правой части уравнения Нернста для электродов первого рода $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+$ дает наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности иона?

3. Сделайте вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:

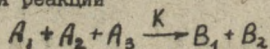


Диффузионным потенциалом пренебречь.

РАБОТА № 5. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

Для гомогенных химических реакций скорость реакции 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



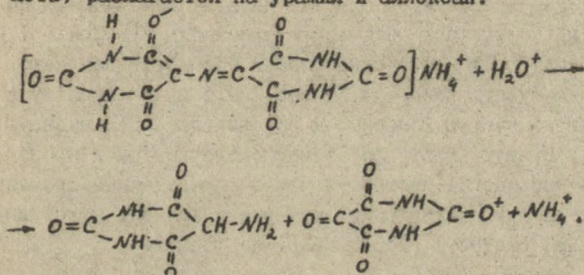
$$W = -\frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{d[A_3]}{dt} = \frac{d[B_1]}{dt} = \frac{d[B_2]}{dt} =$$
$$= K [A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot [A_3]^{n_3}.$$

Показатели степеней (n_1, n_2, n_3) 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 ". Порядок реакции равен сумме частных порядков реакции $n = n_1 + n_2 + n_3$. 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 ре-

акции при единичных концентрациях всех исходных веществ.

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.

В кислой среде мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) разлагается на урамил и аллоксан:



Скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной. Поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод.

Цель работы. Целью работы является определение среднего значения константы скорости при постоянной температуре.

Принадлежности к работе:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК - 56М,
2. Раствор HCl (0,1н), раствор мурексида.
3. 3 колбочки на 50 мл.

Ход работы

Измерение оптической плотности реакционной смеси производится на фотоэлектроколориметре. Светофильтр - зеленый. Длина кюветы $l = 1$ см.

Колориметр - нефелометр фотоэлектрический ФЭК - 56М предназначен для определения концентраций окрашенных растворов, а также для измерения коэффициента светопропускания или оптической плотности веществ. Прибор позволяет также производить измерение светорассеяния взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

В основу действия прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых потоков (проходящих через раствор и растворитель) при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Перед эксплуатацией прибора необходимо тщательно ознакомиться с его описанием и в процессе эксплуатации строго соблюдать все требования, изложенные в нем.

В термостате, установленном на 25°C , в течение 10–15 мин выдерживают две колбочки, в одну из которых помещено 10 мл раствора мурексида, имеющего оптическую плотность $D = 0,8 - 1,0$, а в другой – 10 мл $0,1\text{M HCl}$. Кроме того, в термостат помещают еще одну такую же пустую колбочку. Через 10–15 мин, кислоту и мурексид выливают в пустую колбочку и встряхивают. Реакционную смесь выливают в правую кювету фотоэлектроколориметра и производят измерение оптической плотности через определенные промежутки времени. Результаты кинетических измерений заносят в таблицу. Значения константы скорости рассчитывают по формуле

$$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_0}{D},$$

где D_0 и D – оптические плотности реакционной смеси при $t = 0$ и в момент времени $t > 0$. Для оценки среднего значения константы скорости разложения мурексида в кислой среде используют среднее арифметическое 5–7 расчетов значений.

Вопросы к коллоквиуму по работе

1. Скорость химической реакции.
2. Основной постулат химической кинетики.
3. Порядок и молекулярность реакции, их соотношение.
4. Вывод уравнения кинетики для реакции первого, второго и третьего порядка.
5. Температурная зависимость скорости реакции.
6. Способы определения порядка реакции.

Решить следующие задачи

1. Бимолекулярная реакция, в которой начальные концентрации исходных веществ равны между собой, проходит за 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

2. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л при концентрации одного реагента I, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и другого $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитать константу скорости.
3. Гомогенная реакция протекает при температуре 298 К в течение 24 ч. Найден температурный режим, при котором реакция протекает за 48 мин. Приблизленно определить температуру, характеризующую новый режим.

РАБОТА № 6. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

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

Катализ характеризуется изменением скорости химических реакций в присутствии веществ — катализаторов, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участвующими в реакции веществами, но восстанавливающими свой состав после каждого цикла промежуточного взаимодействия. Оставаясь химически неизменным, катализатор может изменять свое физическое состояние. Например, крупнокристаллический оксид марганца (IV), катализирующий распад бертолетовой соли, после реакции превращается в мелкокристаллический порошок.

Катализаторы могут ускорять химическую реакцию (положительный катализ) или замедлять ее (отрицательный катализ).

Катализатор ускоряет (или замедляет) как прямую, так и обратную реакцию; константа равновесия не изменится.

Примерами положительных катализаторов могут служить Mn^{2+} в реакциях гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного ангидрида, ферменты в различных биохимических процессах.

К отрицательным катализаторам — замедлителям реакций — относятся антиокислители, антистарители. Антистарители применяются для замедления старения каучуков, пластмасс, а антиокислители замедляют окисление органических веществ. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты препятствуют окислению (прогорканию) жиров.

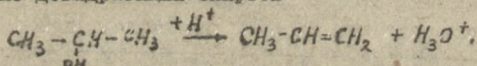
Соли Na : $NaNO_2$, Na_2PO_4 , $Na_2C_2O_4$ и др. широко используются как замедлители коррозии металлов.

Для катализатора 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 к одной или нескольким фазам делятся соответственно на гомогенные и гетерогенные. В последнее время особое внимание уделяется высокоэффективному ферментативному катализу, который обычно рассматривается как микрогетерогенный катализ. 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.

Примером гомогенного катализа может служить кислотный катализ дегидратации спиртов



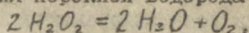
Примеры гетерогенно-каталитических реакций: окисление аммиака (газовая фаза) в присутствии Pt (твердая фаза); разложение H_2O_2 в присутствии угля или оксида марганца (IV) (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора, поэтому активность твердого катализатора 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. Платиновые катализаторы, например, часто промитируют добавки Fe , Al и др.

Распад перекиси водорода в водном растворе ускоряется многими ионами, например K^{+} , Fe^{+3} , $C_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} .

Для реакций, в ходе которых изменяется число молей в газообразной 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.

Экспериментальная часть

Цель работы. Изучить зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

Принадлежности к работе. Термостат, 3% раствор перекиси водорода, 0,25 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, измерительная система, водяная баня.

Ход работы

Измерительная система состоит из газометрической бюретки 2 (рис. 12) с уравнивающей склянкой 3. Уравнивающая склянка нужна для того, чтобы отсчеты измерений производить при одном и том же давлении (атмосферном). Уравнивающая склянка сообщается с бюреткой при помощи резинового шланга. Реакционный сосуд 1 резиновым шлангом соединен с измерительной системой.

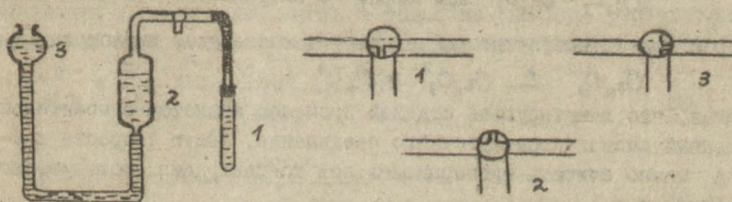


Рис. 12. Измерительная система газометрического метода

Прежде чем приступить к работе, необходимо:

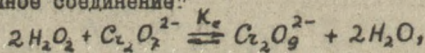
1. Тщательно хромовой смесью и дистиллированной водой промыть реакционный сосуд.
2. Привести с помощью уравнивающей склянки уровень жидкости в бюретке к нулю. В этот момент кран должен находиться в положении 3.
3. Проверить установку на герметичность, для чего кран повернуть в положение 3 и опустить уравнивающую склянку ниже уровня бюретки. Уровень воды в бюретке при этом несколько опустится и установится на некотором давлении. 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 со-

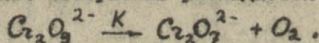
суд заливают определенное количество (5-7 мл) 3% раствора перекиси водорода; кран находится в положении 2; далее необходимо быстро прилить 5 - 7 мл бихромата калия (0,25 М), повернуть кран в положение 3 и пустить секундомер. Отсчет времени ведут через 10 - 15 с до тех пор, пока реакция практически прекратится. После этого реакционный сосуд помещают в кипящую баню и выдерживают до полного разложения перекиси водорода. После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд охладить до комнатной температуры и замерить уровень жидкости в бюретке. В ходе измерений объема кислорода уровень жидкости в газометрической бюретке 2 должен быть равен нулю жидкости в уравнилельной склянке 3, т.е. газ собирается при постоянном давлении.

Количество перекиси водорода во всех опытах (следует провести 4-5 опытов) неизменно. Концентрация катализатора $K_2Cr_2O_7$ варьируется от 0,05 до 0,2 моль/л⁻². Температура термостата указывает преподавателем. Опытные данные сводятся в таблицу.

Тот же процесс каталитическое разложение перекиси водорода происходит в две стадии: В 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.

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = K \cdot C_{Cr_2O_9^{2-}},$$

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

$$K_e = \frac{C_{Cr_2O_9^{2-}}}{C_{H_2O_2} (C_{Cr_2O_7^{2-}} - C_{Cr_2O_9^{2-}})}, \quad (30)$$

где K_e — константа равновесия первой стадии;

$C_{Cr_2O_7^{2-}}$ — концентрация катализатора до начала реакции;

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

Вода находится в большом избытке и её концентрацию можно считать постоянной. Из уравнения (30) получим:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2-} = \frac{K_c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2-}, \quad (31)$$

откуда

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d\tau} = K \frac{K_c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \quad (32)$$

Взяв обратное значение скорости, уравнение (32) можно преобразовать в линейную формулу

$$-\frac{1}{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/d\tau} = \frac{1}{K \cdot K_c \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2-}} \cdot \frac{1}{C_{\text{H}_2\text{O}_2}} + \frac{1}{K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2-}}, \quad (33)$$

Построив график в координатах $1/dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/d\tau = f(1/C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{2-})$, из углового коэффициента и отрезка на оси ординат можно найти константу равновесия и константу скорости.

Число молей выделившегося кислорода рассчитывают по формуле:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{O}_2}}{62,3 \cdot 10^3 T}, \quad (34)$$

где $P_{\text{бар}}$ - барометрическое давление;
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ - упругость водяного пара при температуре опыта;
 V_{O_2} - объем кислорода, мл;
 T - температура опыта.

Начальную концентрацию перекиси водорода (моль/л) рассчитывают исходя из максимального количества выделившегося кислорода:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\tau} = \frac{2(n_{\text{O}_2}^{\infty} - n_{\text{O}_2}^{\tau}) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} + V_{\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_7}}, \quad (35)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = \frac{2n_{\text{O}_2}^{\infty} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} + V_{\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_7}}, \quad (36)$$

где $n_{\text{O}_2}^{\infty}$ - число молей кислорода, соответствующее окончанию реакции;

$n_{\text{O}_2}^{\tau}$ - число молей кислорода в данный момент времени;

$V_{\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_7}$ - объем катализатора;

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - объем исходной перекиси водорода, мл;

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\tau}, C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$ - концентрация перекиси водорода в момент времени $\tau = 0$ и τ .

Построив график в координатах $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = f(\tau)$ методом дифференцирования кривой, заданной графически, находим 8-10 значений скоростей процесса при различных концентрациях катализатора. Затем, построив график в координатах $\lg[C_{\text{H}_2\text{O}_2}/d\tau] = f(C_{\text{H}_2\text{O}_2})$, определим для каждого случая константу скорости и константу рав-

новесия. Наконец, строим зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора.

Решить следующие задачи

1. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л период полупревращения уменьшается с 3ч. до 20мин. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?
2. Время полупревращения веществ в реакции I-го порядка при 323К составляет 100 мин, а при 353К – 15 мин. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.
3. Как связана скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$), выраженная по водороду, со скоростями этой реакции, выраженными по другим компонентам?

Вопросы к коллоквиуму

1. Что называется механизмом реакции?
2. Что называется лимитирующей стадией сложной химической реакции?
3. Укажите размерность константы скорости реакции первого порядка.
4. Что такое кинетическая кривая?
5. Выведите уравнение для скорости разложения перекиси водорода.
6. Как графически определить константу скорости и константу равновесия?
7. Сформулируйте общие принципы катализа.

РАБОТА № 7. КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Теоретическая часть

Коллоидные системы вследствие большой удельной поверхности обладают большим избытком поверхностной энергии и поэтому характеризуются относительно малой устойчивостью. Коллоидные системы стремятся самопроизвольно перейти в устойчивое состояние путем уменьшения запаса свободной поверхностной энергии. Неустойчивость коллоидов проявляется в том, что частицы зодей могут слипаться, укрупняться и давать крупные частицы, т.е. происходит нарушение агрегатной устойчивости систем.

Устойчивость коллоидных систем можно объяснить взаимодействием молекулярных сил притяжения между частицами и сил электрического отталкивания. Известно, что между близко расположенными

частицами действуют межмолекулярные силы, способствующие притяжению частиц. Но так как частицы несут одноименный заряд, то между ними действуют электрические силы, обуславливающие их отталкивание. Поэтому важнейшим фактором устойчивости коллоидов является наличие электрического заряда частицы (гранулы) и сольватных (гидратных) оболочек. Сольватные (гидратные) оболочки не позволяют противоположным диффузному слою внедряться в адсорбционный слой и нейтрализовать полностью заряды потенциалопределяющих ионов. Обладая упругими свойствами, сольватные оболочки оказывают как бы расклинивающее действие, препятствуя сближению ионов диффузного слоя с гранулой. Под расклинивающим давлением понимают давление, развиваемое тонкими слоями жидкости и способное препятствовать утончению этих слоев под влиянием внешних сил.

Коагуляцию можно вызвать повышением температуры, механическим воздействием, высокочастотными колебаниями и др. Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золью добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих зольей.

Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, соединяются друг с другом и образуют механически прочную структурную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Прибавление электролитов также вызывает коагуляцию. В данном случае коагуляция объясняется тем, что введение в коллоидный раствор ионы электролита десольватируют (дегидрируют) ионы диффузного слоя, способствуют переходу их в адсорбционный слой. При этом происходит сжатие диффузного слоя и уменьшение сил электрического отталкивания, а силы межмолекулярного сцепления растут, что способствует слипанию и укрупнению.

Чтобы вызвать коагуляцию зольей добавлением электролитов, необходимо электролит брать в определенном количестве. При добавлении малых концентраций электролитов может произойти только

начало коагуляции, когда слипание частиц происходит незначительно. Начальная стадия процесса коагуляции протекает незаметно для невооруженного глаза и называется поэтому скрытой коагуляцией. Увеличение концентрации электролита ведет к дальнейшему развитию коагуляции, повышению ее скорости и сопровождается появлением более крупных частиц. При этом золь мутнеет. Эта стадия называется явной коагуляцией.

Наименьшая концентрация электролита, вызывающая начало явной коагуляции, называется порогом коагуляции.

У золь порог коагуляции обычно невелик и выражается в долях миллимоля на литр золь. Коагуляцию вызывает ион прибавленного электролита, противоположный по знаку потенциалоопределяющим ионам. Следует отметить, что коагулирующая способность ионов (χ) неодинакова (χ — величина, обратная порогу коагуляции). Чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее выражена коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (правило Шульце — Гарди).

Получение коллоидных систем

Как известно, коллоиды по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и суспензиями, поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц. В соответствии с этим методы синтеза коллоидных систем делятся на конденсационные и диспергационные. Особо от этих методов стоит метод пептизации, который заключается в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Наконец, в некоторых случаях коллоидные системы могут образовываться путем самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Основными двумя условиями получения коллоидных систем независимо от применяемых методов синтеза являются нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличие в системе, в которой образуются частицы, веществ, способных стабилизировать эти частицы, а в случае конденсационных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и соединения, образующиеся при взаимо-

действии дисперсной фазы с дисперсионной средой.

Конденсационный метод. Образование коллоидных систем в результате конденсации является процессом кристаллизации, а образовавшиеся частицы представляют собой мельчайшие кристаллики. Образование их протекает в две стадии.

1) Возникновение зародышей (центров кристаллизации) в пересыщенном растворе, причем пересыщение может быть вызвано химической реакцией, приводящей к получению малорастворимого соединения, уменьшением растворимости соединения при замене лучшего растворителя худшим, охлаждением раствора и другими причинами.

2) Рост зародышей, что приводит к образованию достаточно крупных кристаллов.

Экспериментально было установлено, что зародыши кристаллизации образуются, как правило, не путем удачного столкновения молекул или ионов в растворе вследствие флуктуации концентрации, а в результате осаждения растворенного вещества на чужеродных мельчайших пылинках, случайно оказавшихся в системе. Например, было найдено, что в растворах, тщательно очищенных от посторонних взвешенных частиц, в течение длительного времени даже при значительном пересыщении не образуется кристаллов. Наоборот, при введении в такие растворы чужеродных зародышей или кристаллов растворенного вещества в них немедленно начинается кристаллизация.

При получении коллоидной системы скорость образования зародышей должна быть велика, а скорость роста кристалла мала, так как лишь в этом случае образуется множество кристалликов, каждый из которых соответствует коллоидным размерам. Наоборот, если скорость образования зародышей мала, то все выделившееся вещество отложится на небольшом числе зародышей и в результате образуется сравнительно небольшое количество крупных кристаллов.

Важно отметить, что в первом случае будут образовываться сравнительно малодисперсные золи, а во втором — полидисперсные. Действительно, при малой скорости образования зародышей и большой скорости их роста в начале процесса образования золь возникает небольшое число зародышей, которые к концу процесса останутся маленькими.

Однако процесс образования коллоидных систем может протекать и через образование аморфной фазы. Такие коллоидные системы с аморфными частицами лишь впоследствии приобретают кристаллическое строение. В некоторых случаях коллоидная система имеет аморфное строение коллоидных частиц. Таким образом, образование частиц в зслях может происходить по различным механизмам.

Конденсационные методы делятся на физические и химические. В случае физических процессов в основе их лежат, главным образом, явления конденсации паров, в случае химических процессов – различные реакции, приводящие к образованию нерастворимых в дисперсионной среде соединений.

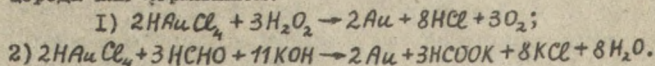
Рассмотрим кратко важнейшие конденсационные методы получения коллоидных растворов.

Замена растворителя. Этот метод получения зольей основан на том, что раствор вещества прибавляется небольшими порциями к жидкости, которая смешивается с растворителем раствора, но в котором растворенное вещество так мало растворяется, что практически выделяется в виде высокодисперсной фазы. Так можно получить гидрозоль серы, фосфора, мастики, канифоли, влияя спиртовый раствор этих веществ в воду.

Конденсация из паров. При пропускании паров кипящей ртути в холодную воду, содержащую стабилизаторы (например, соли аммония, цитраты), образуется стойкий золь ртути. Подобным же образом можно получить золь серы и селена. Более совершенный метод получения гидрозольей и органозольей, основанный на одновременной конденсации паров диспергируемого вещества и растворителя на холодной поверхности в вакууме, был разработан Рогинским и Шальниковым.

Химические методы получения коллоидных систем достаточно разработаны.

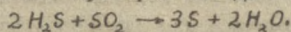
Методы восстановления. В качестве примера рассмотрим реакцию получения зольей золота восстановлением перекисью водорода или формалином:



Эти реакции были подробно изучены и позволили найти условия, от которых зависит образование золей: концентрация реагирующих веществ, присутствие зародышевой кристаллизации, чистота раствора и природа стенок сосуда, в котором производится процесс.

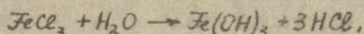
Путем восстановления были получены золи *Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Os, Hg*.

Метод окисления. Примером метода окисления может служить реакция



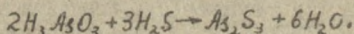
Эта реакция протекает значительно сложнее, так как наряду с коллоидной серой образуется ряд тионовых кислот.

Гидролиз. Гидролизом часто пользуются для получения золей гидроокисей металлов. Так, золь гидроокиси железа легко получить, приливая раствор $FeCl_3$ к кипящей воде



Реакция двойного обмена. Эта реакция применяется для получения золей кремневой, оловянной и вольфрамовой кислот.

Классическим примером является образование золя



Возможность получения золей таким методом зависит от природы второго продукта реакции. При получении золей таким методом в результате обменной реакции сильных электролитов во избежание коагуляции приходится применять очень разбавленные растворы.

Дисперсионный метод. Диспергированием называется такое измельчение твердых или жидких тел в инертной (не взаимодействующей с измельченным веществом) среде, при котором резко повышается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая значительной удельной межфазной поверхностью. В противоположность растворению диспергирование происходит, как правило, не самопроизвольно, а с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил при дроблении вещества.

В результате изучения механизма диспергирования твердых тел было установлено, что при деформации твердого тела на его поверхности образуются микротрещины, что служит главной причиной резко пониженной прочности твердых тел по сравнению с теоретически возможной прочностью, вычисленной на основании данных об их

строении.

П.А. Ребиндер, Э.Д. Щукин и др. в своих работах показали, что развитие микрощелей под действием внешних деформирующих сил может происходить значительно легче при адсорбции различных веществ из среды, в которой ведется диспергирование. Адсорбироваться могут как ионы электролитов, так и молекулы поверхностно-активных веществ.

Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции получило название эффекта Ребиндера, или адсорбционного понижения твердости, а вещества, повышающие эффективность диспергирования, называются понизителями твердости.

При простом механическом дроблении или растирании образуются обычно порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микронов. Этот предел обусловлен тем, что при механическом измельчении происходит также и слипание частиц. Однако еще П.П. Вейнмарн в 1912 г. заметил, что если при растирании в обычной ступке нерастворимых окислов, сульфидов и хлоридов металлов добавлять к растираемому веществу сахар и другие органические соединения, то дисперсность продукта значительно увеличивается. Подобное действие третьего компонента объясняется адсорбционным понижением твердости. Кроме того, способствующее диспергированию вещество может являться стабилизатором.

Тем не менее методом диспергирования даже в присутствии стабилизатора редко удается получить системы, у которых частицы были бы меньше 1 мкм.

В последнее время для получения дисперсных систем часто используют ультразвук. Под действием ультразвукового поля удается получать не только эмульсии, но и диспергировать в различных средах твердые вещества. Так можно получить коллоидные растворы с частицами гипса, графита, серы, некоторых металлов, красителей и других веществ.

В 1898 г. Бредигом предложен способ получения гидрозолей благородных металлов распылением их в соответствующей среде при помощи дуги постоянного тока. Схема приведена на рис. 13.

Процесс диспергирования проводят в присутствии третьего компонента — стабилизатора. Стабилизаторами называются ионы электролита, или поверхностно-активные вещества, введение которых в систему приводит к образованию на границе раздела

частица - среда адсорбционных слоев ионного или молекулярного типа, препятствующих слипанию раздробленных частиц и выпадению их в осадок.

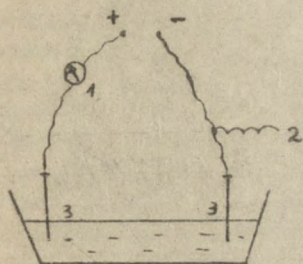


Рис. 13. Схема прибора
Бредига:

1 - амперметр;

2 - реостат;

3 - электроды.

Метод пептизации. Пептизацией называют переход в коллоидный раствор осадков, образующихся при коагуляции. Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ - пептизаторов. При этом из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и к преодолению благодаря им сил сцепления между частицами.

Ставшие свободными частицы под влиянием теплового движения распределяются равномерно во всем предоставляемом им объеме жидкости. Таким образом, пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции.

Самопроизвольное диспергирование. Опыт показывает, что в отдельных случаях твердое тело или жидкость могут самопроизвольно диспергироваться в жидкой среде с образованием двухфазной, но термодинамически устойчивой коллоидной системы. Получение коллоидной системы путем самопроизвольного диспергирования близко по своему существу к пептизации. В этом случае работа диспергирования мала благодаря небольшой межфазной поверхностной энергии, так что достаточно одного теплового движения.

Цель работы. Определить порог коагуляции при обработке золя

гидроксиде железа растворами электролитов с различными зарядами коагулирующих ионов.

Принадлежности к работе:

1. Электроплитка.
2. Коническая колба на 250 мл.
3. 3 бюретки на 25 мл.
4. Мерный цилиндр на 100 мл.
5. Растворы: 4 м NaCl , 0,01 м Na_2SO_4 , 0,05 м $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
6. Градуированная пипетка на 10 мл.
7. Пробирки для титрования – 7 штук.

Ход работы

В коническую 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% раствора хлорида железа. Колбу выдерживают на плитке при слабом кипении 1–2 мин, а затем снимают и охлаждают до комнатной температуры (в термостойкой колбе) под струей водопроводной воды. Коллоидный раствор гидрата окиси железа считается приготовленным правильно, если он прозрачен (в противном случае раствор готовится заново).

Охлажденный раствор с помощью градуированной пипетки разливается 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 микробюретки по каплям. После добавления 2–3 капель электролита раствор в пробирке тщательно перемешивают. Титрование ведется до отчетливого помутнения раствора (сравнить на фоне 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 гидрата окиси железа тремя электролитами: 4 М NaCl , 0,01 М Na_2SO_4 и 0,005 М раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. По объемам электролитов, пошедшим на титрование, рассчитывают пороги коагуляции (в ммоль/л) C_k , ($i=1,2,3$), используя формулу

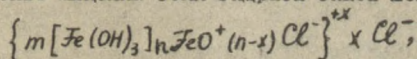
$$C_k = \frac{1000 \cdot C \cdot V}{5 + V}, \quad (37)$$

где C — молярная концентрация раствора;

V — наименьшее число миллилитров электролита, достаточное для коагуляции;

$5 + V$ — объем раствора в пробирке в момент помутнения.

Строение мицеллы золя гидрата окиси железа имеет следующий вид:



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 определяют соотношение $C_{k1}:C_{k2}:C_{k3}$ для электролитов, содержащих коагулирующие ионы различной валентности / при нахождении соотношения $C_{k1}:C_{k2}:C_{k3}$ самое низкое из C_k принимают за 1, а два других значения соответственно пересчитывают/. Полученное соотношение сопоставляют с закономерностью, описываемой правилом Шульце-Гарди.

Вопросы к коллоквиуму по работе

1. Что такое коллоидное состояние вещества?
2. Факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем.
3. Зависимость коагулирующего действия ионов от их размеров.
4. Порог коагуляции и коагулирующая способность. Правило Шульце-Гарди.
5. Теория коагуляции электролитов.

6. Строение мицеллы.
7. Способы получения коллоидных систем.

Решить следующие задачи

1. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см³ 0,025 м раствора хлорида калия с 85 см³ 0,005 м раствора нитрата серебра. Найти формулу мицеллы полученного золя.
2. Пороги коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для электролитов KJ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответственно равны 10 и 0,195 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность бихромата калия больше, чем у иодида калия?
3. Написать формулу мицеллы золя бромистого серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора бромистого калия с избытком азотно-кислого серебра.
4. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (ммоль/л):

$$C_{\text{KCl}} = 256,0, \quad C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 6,0, \quad C_{\text{KNO}_3} = 0,1,$$

$$C_{\text{KNO}_3} = 260,0, \quad C_{\text{S}_2(\text{NO}_2)_2} = 7,0.$$

Определить знак заряда частиц данного золя и вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов.

РАБОТА № 8. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ- ЖИДКОСТЬ.

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

Гетерогенные коллоидные системы (лиофобные золи, суспензии, эмульсии) имеют сильно развитую поверхность раздела фаз. Всякая поверхность раздела резко отличается по своим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. Различие это заключается в том, что на поверхности раздела фаз имеется избыток свободной энергии, обусловленный некомпенсированностью сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое по сравнению с объемом.

Избыток энергии в поверхностном слое, отнесенный к единице площади поверхности поглощенного тела, или работа обра-

зования единицы поверхности в условиях обратимого изотермического процесса, называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением

$$-\frac{A_{\text{свб}}}{S} = \frac{\Delta F}{S} = \sigma.$$

Поверхностное натяжение является основной термодинамической характеристикой поверхности. Как следует из определения, поверхностное натяжение измеряется в Дж·м⁻² в системе СИ.

Общий запас свободной поверхностной энергии в дисперсной системе $F = \sigma \cdot S$ велик, т.к. велика поверхность раздела между фазами. Самопроизвольное стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии системы может быть реализовано либо за счет уменьшения поверхности раздела S (при постоянном σ), что ведет к коагуляции, либо за счет уменьшения σ (при постоянном S), при этом дисперсная система не разрушается.

Изменение свободной поверхностной энергии, мерой которой служит поверхностное натяжение, может происходить за счет адсорбции молекул или ионов фазы на границе раздела. Адсорбция — это изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом.

Количественную зависимость между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения выражает уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

где: Γ — адсорбция, моль/см²;
 σ — поверхностное натяжение;
 C — равновесная концентрация раствора;
 R — универсальная газовая постоянная;
 T — абсолютная температура.

Уравнение Гиббса особенно важно для изучения адсорбции на границах раздела фаз: газ — жидкость и жидкость — жидкость, т.к. поверхностное натяжение жидкости может быть точно измерено.

Величина $\mathcal{A} = -\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ называется поверхностной активностью адсорбирующего вещества и характеризует его способность изменять поверхностное натяжение адсорбента.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными; с повышением их концентрации поверхностное натяжение падает, т.е. $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$ (рис. 14), а адсорбция Γ (рис. 15) и поверхностная активность Σ положительны. Т.о., поверхностно-активные вещества (ПАВ) при адсорбции накапливаются в поверхностном слое, где их концентрация больше, чем в объеме.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными, для них $\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$, т.е. поверхностное натяжение возрастает при повышении концентрации. Адсорбция и поверхностная активность для них отрицательны. При адсорбции концентрации этих веществ в поверхностном слое меньше, чем в объеме.

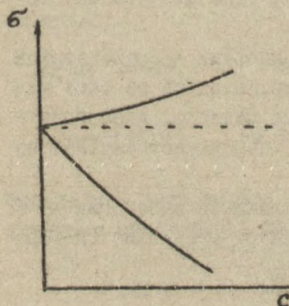


Рис. 14. Зависимость поверхностного натяжения от равновесной концентрации поверхностно-активного вещества (1) и поверхностно-инактивного (2) при постоянной температуре.

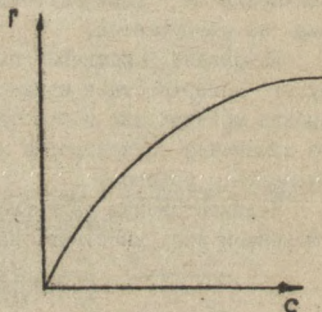


Рис. 15. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества.

Поверхностно-активные вещества обладают меньшим поверхностным натяжением, чем растворитель, и сравнительно малой растворимостью, иначе говоря, взаимодействие между молекулами растворителя. Поэтому молекулы ПАВ будут выталкиваться из объема раствора на поверхность. Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения. Характерной особенностью строения молекул ПАВ является их

дифильность, т.е. молекула состоит из двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Полярная группа обладает значительным дипольным моментом, хорошо гидратируется и обуславливает сродство ПАВ к воде. Гидрофобный углеводородный радикал является причиной пониженной растворимости этих соединений. К поверхностно-активным веществам относятся жирные кислоты, спирты, амины и т.п.

Поверхностно-активные вещества обладают большим поверхностным натяжением, чем растворитель с высокой растворимостью. Поверхностно-инактивными веществами в отношении воды являются все неорганические электролиты – кислоты, щелочи, соли.

В процессе адсорбции поверхностно-активного вещества величина адсорбции Γ (рис. 15) сначала быстро растет с ростом равновесной концентрации ПАВ, затем медленно изменяется и, наконец, достигает постоянного предельного значения Γ_{max} при данной температуре. Это связано с образованием предельно насыщенного адсорбционного слоя при достаточно высокой концентрации ПАВ в растворе. Схематично расположение дифильных молекул ПАВ в растворе в ненасыщенном и насыщенном слое изображено на рис. 16.

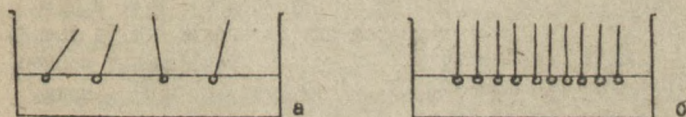


Рис. 16. Расположение молекул в поверхностном слое:
а – ненасыщенный ; б – насыщенный

Цель работн. Измерить поверхностное натяжение водных растворов ПАВ. Получить изотерму поверхностного натяжения, построить изотерму адсорбции ПАВ.

Стагмометрический метод определения поверхностного натяжения (метод счета капель)

Этот метод является очень простым и удобным методом определения поверхностного натяжения. Он заключается в измерении объема или веса капли, медленно отрывающейся от кончика вертикальной трубки радиусом r . В основе метода лежит экспериментально установленное положение, что вес капли, медленно

отрывающейся под действием силы тяжести от кончика вертикальной трубки, будет тем больше, чем больше поверхностное натяжение на границе жидкости с воздухом. В первом приближении можно считать, что сила поверхностного натяжения, действующая вертикально по окружности трубки, равна $2\pi r \sigma$, под-
держивает каплю, уравновешивая ее вес P в момент от-
рыва $P = 2\pi r \sigma$. (38)

Это положение является справедливым в том случае, когда отрыв капли совершается по линии, равной внутреннему периметру капилляра радиуса r . В действительности же процесс падения капли представляет собой более сложную картину, не позволяющую вывести строгую математическую зависимость между величинами P , σ , r .

При обработке экспериментальных данных было установлено, что поверхностное натяжение различных жидкостей может быть рассчитано с достаточной точностью по измеренному в опыте весу (или объему V) капли по формуле

$$\sigma = F P / r,$$

где F - функция от $V \cdot r^{-3}$ и мало меняется при изменении объема капель. Тогда F/r - коэффициент пропорциональности между σ и P , можно считать константой, характерной для применяемой в опытах трубки и не зависящей от природы жидкости.

Обычно для измерения σ пользуются стандартной жидкостью с известным поверхностным натяжением σ_0 . В качестве стандартной жидкости применяют жидкость, которая образует капли, близкие по объему к каплям

Рис. 17. Схема установки для определения поверхностного натяжения статометрическим методом.

исследуемой жидкости, что позволяет исключить функцию F . Тогда для исследуемой жидкости $\sigma = F \frac{P}{r}$,

для стандартной $\sigma_0 = F_0 \frac{\rho_0}{2}$, т.к. $F = F_0$,
имеем отсюда $\sigma = \frac{\rho}{\rho_0} \sigma_0$, $\sigma = \sigma_0 \frac{\rho}{\rho_0}$. (40)

Для определения веса капли необходимо измерить число капель, вытекающих из объема V стагагмометра, и знать плотность жидкости, поскольку вес капли может быть выражен формулой

$$\rho = \frac{m \cdot g}{n} = \frac{\gamma \cdot d \cdot g}{n}, \quad (41)$$

где m - масса жидкости в объеме V ;

n - число капель в объеме V

Для стандартной жидкости $\rho = \frac{\gamma \cdot d \cdot g}{n_0}$. (42)

Подставляя (39) и (40) в (38), получим

$$\sigma = \sigma_0 \frac{d n_0}{d_0 n}. \quad (43)$$

Т.о., для определения σ необходимо знать число капель стандартной и исследуемой жидкости в объеме V , плотность этих жидкостей и σ_0 .

Приборы, применяемые в этом методе, называются стагагмометрами. В простейшей форме стагагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части, заканчивающуюся капилляром (рис. 17). Расширенная часть стагагмометра ограничена метками. Капилляр предназначен для ограничения скорости образования капель, которая не должна превышать 20 капель в минуту. При большой скорости вес образующейся капли быстро увеличивается во времени и заметно изменяется во время отрыва. Внизу трубка оканчивается отшлифованной площадкой, в центре которой находится выходное отверстие капилляра.

Ход работы

Перед началом работы стагагмометр промывают хромовой смесью, свободной от взвешенных частиц, а затем дистиллированной водой. Необходимо содержать трубку и все ее части, соприкасающиеся с исследуемой жидкостью, в полной чистоте. Недопустимо прикосновение пальцем или каким-либо предметом к нижней площадке после очистки.

Для измерения сталагмометр закрепляют в штатив так, чтобы нижняя площадка находилась в горизонтальной плоскости (вытекающие капли должны иметь симметричную форму).

Затем заполняют сталагмометр выше верхней метки; после того, как уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают счет капель и заканчивают его после прохождения уровнем жидкости нижней метки. Экспериментальные данные заносят в таблицу.

№ опыта	Количество капель жидкости, n	Среднее значение n	Поверхностное натяжение σ
---------	------------------------------------	-------------------------	-------------------------------------

Необходимо избегать сотрясений, толчков и изменения температуры во время опыта. В качестве стандартной жидкости часто используют воду ($\sigma_0 = 72,75 \frac{\text{Дин}}{\text{см}}$). Для построения изотермы поверхностного натяжения необходимо знать σ для 6-7 растворов различной концентрации. Затем по изотерме поверхностного натяжения, используя уравнение Гиббса, рассчитывают значение адсорбции при различных концентрациях. Для этого к кривой в

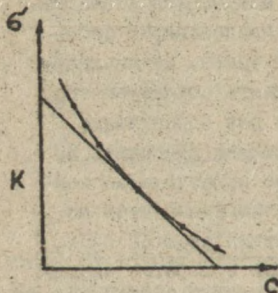


Рис. 18. Зависимость величины адсорбции от концентрации.

разных точках строят касательные (рис. 18) и проводят их до пересечения с осью ординат. Через точки, в которых построены касательные, проводятся прямые параллельно оси абсцисс также до пересечения с осью ординат. Длина отрезка K равна $-C \frac{\partial \sigma}{\partial C}$, т.к. согласно построению $-\frac{K}{C} = \frac{\partial \sigma}{\partial C}$, тогда получим из уравнения (38)

$$\Gamma = \frac{K}{RT},$$

где T — температура опыта.

Длина отрезка K определяется из графика. Таким путем подсчитывают величины Γ для тех концентраций,

для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные. Затем строим изотерму адсорбции Γ от C , как на рис. 18.

Решить следующие задачи.

1. Каково поверхностное натяжение анилина, если средний вес капли, упавшей из трубки стагагмометра радиусом 0,157 см, равен 41,082 мГ?
2. Во сколько раз увеличится свободная поверхностная энергия системы при пептизации золя $Fe(OH)_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м?
3. Найти поверхностное натяжение водного раствора пропилового спирта, если число капель воды, вытекающей из объема V стагагмометра, равно 99, а число капель раствора спирта - 123. Поверхностное натяжение воды - 72,75 Дж/м² при 293 К.

Вопрос к коллоквиуму

1. В чем проявляются особые свойства поверхностных слоев на границе раздела фаз?
2. Что такое поверхностное натяжение? В каких единицах оно измеряется?
3. Дайте определение понятия "адсорбция".
4. Напишите и проанализируйте уравнение Гиббса.
5. Как изменяется величина адсорбции поверхностно-активного вещества с ростом концентрации раствора?
6. Что такое поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества?
7. Какое положение лежит в основе стагагмометрического метода определения поверхностного натяжения?
8. Как рассчитать поверхностное натяжение по данным стагагмометрического метода?
9. Как построить изотерму адсорбции Γ от c по данным изотермы поверхностного натяжения?

РАБОТА № 9. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПАРАФИНИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Т е о р е т и ч е с к а я ч а с т ь

Жидкость тем лучше смачивает данную поверхность, чем интенсивнее взаимодействие между молекулами поверхности и молекулами жидкости. Таким образом, эффект смачивания зависит, с одной стороны, от природы смачиваемой жидкости. Если твердая поверхность соприкасается одновременно с двумя жидкостями различной полярности (например, с водой и бензолом), то очевидно, что эта поверхность будет смочена той жидкостью, молекулы которой будут активнее взаимодействовать с молекулами поверхностного слоя твердого тела. Это явление используется для определения характера поверхности и называется избирательным смачиванием. Гидрофильная поверхность преимущественно смачивается водой, а гидрофобная (олеофильная) — неполярными углеводородными жидкостями. Иногда гидрофильность или гидрофобность поверхностей определяют, исследуя не избирательное смачивание, а смачивание их водой на воздухе.

Для количественной оценки смачивания производится измерение краевого угла смачивания в точке пересечения границ раздела фаз (рис. 19): жидкость — газ ($\sigma_{жг}$) — $\sigma_{жг}$, жидкость (ж) — твердая поверхность (т) — $\sigma_{жт}$, и газ (г) — твердое тело (т) — $\sigma_{гт}$, при этом мерой смачивания является величина

$$B = \frac{\sigma_{гг} - \sigma_{жт}}{\sigma_{жг}}$$

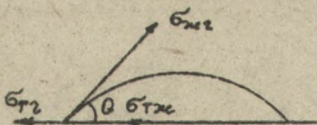


Рис. 19. Краевой угол смачивания

Если $B = 1$, то наблюдается растекание жидкости по поверхности твердого тела под действием движущей силы, равной (на единицу длины периметра капли) $\sigma_{гг} = \sigma_{жт} - \sigma_{жг}$. Если $B < 1$ — капля лежит на поверхности с краевым углом, определяемым условием

$$B = \cos \theta = \frac{\sigma_{гг} - \sigma_{гж}}{\sigma_{жж}}.$$

Для капли воды, лежащей на поверхности твердого тела, при $B > 0$ поверхность считается гидрофильной, при $B < 0$ — гидрофобной, при $B = 0$ соответствует точке инверсии смачивания.

Характер любой поверхности в отношении смачивания можно легко изменить путем нанесения на нее поверхностно-активного вещества, например, при адсорбции из раствора. На гидрофильной поверхности молекулы поверхностно-активного вещества образуют адсорбционный слой из вертикально-ориентированных молекул, обращенных углеводородными (не — полярными) цепями наружу, а полярными группами — к поверхности. В этом случае гидрофильная поверхность становится более гидрофобной (гидрофобизация поверхности). Если поверхность гидрофобна, то ориентация молекул поверхностно-активного вещества будет обратная, и поверхность станет более гидрофильной (гидрофилизация поверхности).

Краевые углы определяются методом проектирования капли на экран с помощью специального прибора. Капля жидкости, нанесенная на исследуемую поверхность, освещается лампой, расположенной в верхней части прибора, и проектируется на экран.

При измерениях краевого угла особое значение имеет чистота пластинок, пипеток, посуды, т.к. случайные загрязнения (ничтожное количество поверхностно-активных веществ от рук, загрязненность пинцета) сильно изменяют величину краевого угла. Поэтому во всех опытах пластинки необходимо брать пинцетом только за ребро или угол, пластинки. Пипетки при смене раствора надо каждый раз тщательно промывать.

Цель работы. Изучить влияние адсорбции поверхностно-активных веществ на смачиваемость парадигматической поверхности. Найти точку инверсии смачиваемости данной поверхности.

Ход работы

Для выполнения работы 5 пластинок с выровненной поверхностью опускают на несколько секунд в расплавленный парафин и затем вынимают из него пинцетом. На первую пластину наносят каплю чистой воды и измеряют краевой угол. На последующие пластины наносят капли приготовленных заранее растворов амилowego спирта и измеряют краевые углы. На последних четырех пластинах, прежде чем начинать измерения, необходимо выдержать 5-10 мин после нанесения капли раствора для установления адсорбционного равновесия.

Полученные результаты представляют в виде кривой зависимости краевого угла смачивания от концентрации ПАВ. Определяют, с какой концентрации поверхностно-активного вещества парафин гидрофилизуется, т.е. делается "мокрым", и таким образом находят точку инверсии.

Вопросы к коллоквиуму по работе

1. Какой величиной характеризуется смачиваемость твердой поверхности?
2. Как влияет на смачиваемость поверхности адсорбция ПАВ?
3. Как изменить характер смачиваемости поверхности?

Основная литература

- Воицкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975. - 512 с.
- Глазов В.М. Основы физической химии. - М.: Высшая школа, 1981. - 456 с.
- Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. - М.: МГУ, 1986. - 265 с.
- Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975. - 776 с.
- Краткий курс физической химии /Под редакцией Бондратьева С.Н. - М.: Высшая школа, 1978. - 312 с.
- Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1976. - 277 с.
- Ульямс В., Ульямс Х. Физическая химия для биологов. - М.: Мир, 1976. - 600 с.
- Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. - М.: МГУ, 1980. - 400 с.
- Шелудко А. Коллоидная химия. - М.: Мир, 1984. - 320 с.

Дополнительная литература

- Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. -М.: Просвещение, 1978. -176 с.
- Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике. -М.: Высшая школа, 1973. -222 с.
- Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. -М.: Высшая школа, 1983. -456 с.
- Практикум по физической химии/Под редакцией Кудряшова И.В. -М.: Высшая школа, 1986. -495 с.
- Физическая химия в вопросах и ответах/Под редакцией Топчиевой К.В. и Федорович Н.В. -М.: МГУ, 1981. -264 с.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Дать четкие и исчерпывающие ответы на вопросы, раскрывая содержание понятий и законов. Решить задачи с пояснением каждого шага решения.

ВАРИАНТ № 1

1. Показать, что I-й закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии. Какие виды энергии включает полная энергия, внутренняя энергия?
2. Каковы причины возникновения диффузионного потенциала в гальваническом элементе?
3. Константа равновесия реакции $2\text{CH}_3\text{OH}(г) = 2\text{H}_2(г) + \text{HCOOH}_2(г)$ рассчитывается по уравнению $\lg K_p = \frac{3149}{T} - 5,43$. Определить ΔH этой реакции.
4. Стандартная теплота образования бензола при 298 К равна 49,06 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.
5. 14 кг азота нагревают при постоянном объеме от 273 до 373 К. Рассчитайте изменение энтропии в этом процессе, считая азот идеальным газом. Зависимость теплоемкости азота от температуры в этом случае выражается уравнением $C_p = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль К}$.
6. Чему равно число степеней свободы однокомпонентной системы в тройной точке?
7. Понижение давления насыщенного пара над водным раствором нитрата натрия по сравнению с чистой водой при 293 К равно 0,963 Па. Давление насыщенного пара воды при этой температуре — 2,338 Па. Раствор содержит $0,0849 \cdot 10^{-3}$ кг нитрата натрия и 0,1 кг воды. Рассчитайте понижение температуры замерзания раствора, если при 273 К теплота плавления льда 6,0166 кДж/моль.
8. Как изменится равновесный выход водорода по уравнению ре-

акции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$ при повышении общего давления в системе, если все вещества находятся в идеальном газовом состоянии?

9. Зависимость константы скорости разложения фосфина от температуры выражается уравнением $\lg K = -\frac{18,963}{T} + 2 \lg T + 12,130$.

Рассчитайте энергию активации этой реакции при 800 К.

10. Какой объем 0,15 М раствора нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была эквивалентной электропроводностью данного раствора?

ВАРИАНТ № 2

1. Что такое термическое уравнение состояния? Привести примеры известных Вам уравнений состояния.

2. Напишите математическое соотношение между изменением энтропии и теплотой необратимого процесса.

3. Температурная зависимость теплоты образования сульфида ртути выражается уравнением

$$\Delta H = -10,393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6}T^3.$$

Вывести уравнение зависимости $\Delta C_p = f(T)$ для этой реакции.

4. При температуре кипения и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па испаряется 1 моль ацетона, а затем изотермически расширяется до давления $1,0133 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте величину ΔG в этом процессе.

5. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия?

6. В каком соотношении находятся величины осмотического давления двух водных 0,005 М растворов глюкозы и сульфата натрия?

7. Константа равновесия реакции $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{NH}_3$ равна K_{p_1} , а константа равновесия реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ равна K_{p_2} . Будет ли различие в величинах K_p при одинаковой температуре? Напишите математическое соотношение между K_{p_1} и K_{p_2} .

8. Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?
9. Какая из односторонних реакций закончится быстрее при одинаковых исходных концентрациях и одинаковых константах скорости: реакция 1, 2 или 3-го порядка?
10. Имеется разбавленный раствор летучего вещества в жидком летучем растворителе, разбавленный раствор нелетучего вещества в этом растворителе и сам летучий растворитель. Какая из этих систем будет иметь наибольшую температуру кипения и почему?

ВАРИАНТ № 3

1. Напишите математическое выражение I-го закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.
2. Рассчитайте разницу между тепловыми эффектами при постоянных давлении и объеме реакции $H_2 + J_2 = 2 HJ$, протекающей при 298 К. Как изменится эта разница, если температуру поднять до 400 К?
3. В результате расширения 20 кг водорода при 300 К объем газа увеличится в 1000 раз. Вычислить изменение энергии Гиббса в этом процессе, считая водород идеальным газом.
4. Рассчитать максимальное число степеней свободы в одно-, двух-, трехкомпонентной системах.
5. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры и $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, на 0,246 К. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определить молекулярную массу камфоры.
6. Напишите уравнение изотермы для реакции $H_2 + Br_2 = 2HBr$, если все вещества находятся в идеальном газовом состоянии.
7. Зависимость константы диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH от температуры дается уравнением

$$\lg K = - \frac{1033,4}{T} - 0,013T + 2,52$$

Рассчитайте теплоту диссоциации кислоты при 298 К.

8. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при 393 К, если при этой температуре константа скорости равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 413 К – $19 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

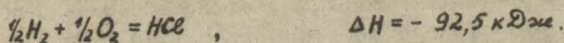
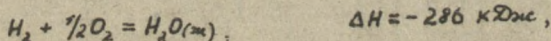
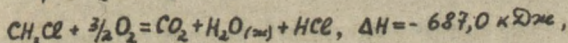
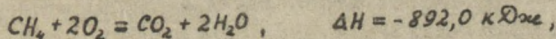
9. Химический потенциал, его физический смысл.

10. Как доказать, что катализатор не смещает равновесие в реагирующей системе?

ВАРИАНТ № 4

Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры и чем определяется характер этой зависимости?

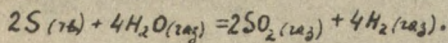
2. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{HCO}$, если известны тепловые эффекты следующих реакций:



3. Давление насыщенного пара над жидкой водой и над льдом при 268 К соответственно равно 421,7 и 401,7 Па. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) для перехода одного моля жидкой воды в лед при 268 К.

4. До какого значения нужно снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина упала до 468 К, если в нормальных условиях он кипит при 489 К, а средняя температура его испарения 48,5 кДж/моль.

5. В каком соотношении находится величина K_p и величина K_c для реакции



6. Каково термодинамическое условие отсутствия заряда на поверхности металла, опущенного в раствор своей соли?
7. Как связана скорость реакции взаимодействия водорода и кислорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, выраженная по водороду, со скоростями этой реакции, выраженными по другим компонентам?
8. В чем отличие обратимых и необратимых реакций?
9. Дать определения понятия "идеальный раствор". Какие растворы подчиняются закону Рауля?
10. Объясните причину изменения энергии активации при введении в реакцию катализатора.

В А Р И А Н Т № 5

1. Определить тепловой эффект реакции $As_2O_3(т) + 3SO_2 = As_2(SO_4)_3$ при 298 К и постоянном объеме, если ΔH для этой реакции равно $-673 \cdot 10^6$ Дж/моль.
2. Дать определение понятия "функция состояния". Показать, что теплота и работа не являются функциями состояния.
3. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?
4. Какими точками начинается и кончается кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры?
5. Подсчитайте осмотическое давление 0,05 М раствора Na_2SO_4 при 300 К, если кажущаяся степень диссоциации сульфата натрия 0,75.
6. Выразите в общем виде величину K_c для реакции $2SO_2 = 2SO_3 + O_2$, если диссоциации подвергается n моль SO_2 . Общий объем равновесной смеси V , степень диссоциации SO_2 равна α .
7. Раствор слабой кислоты КА при 298 К и разведении 32 л имеет $\Lambda_c = 9,20 \text{ см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$, $\Lambda_\infty = 389 \text{ см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и концентрацию диссоциации кислоты.

8. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 298 К равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Чему будет равна концентрация ионов водорода и pH раствора, если к 1 л 1 М раствора уксусной кислоты добавить $8,2 \cdot 10^{-3}$ кг ацетата натрия? Раствор считать идеальным, принять, что объем раствора при введении соли практически не изменится.

9. Скорость реакции 2-го порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при концентрации одного реактива $1,5 \cdot 10^{-2}$ и другого $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости.

10. Вычислить изменение изобарного потенциала при изотермическом сжатии 7 г азота от давления $0,506 \cdot 10^5$ Па до давления $3,04 \cdot 10^5$ Па при температуре 300 К (газ считать идеальным).

ВАРИАНТ № 6

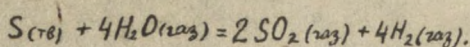
1. Что называется теплотой растворения соли? Из теплот каких физико-химических процессов складывается теплота растворения?

2. Изменение теплоемкости в ходе реакции в некотором интервале температур меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции при повышении температуры в данном интервале?

3. Имеем два сосуда одинаковой емкости 3 м^3 , в одном из них 28 кг азота, в другом 32 кг кислорода. Вычислить изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого сосудов. Считать, что азот и кислород являются идеальными газами.

4. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 25% ниже давления пара чистой воды. Определить концентрацию раствора.

5. В каком соотношении находятся величины K_p и K_c для реак-



6. Напишите два закона, выведенные Кольраушем для электропроводности растворов электролитов.
7. Используя зависимость между временем полураспада и начальным давлением, определить порядок реакции конверсии парателлурита в ортотеллурит при 923 К:

$P, \text{Па}, 10^{-2}$	66,65	133,3	266,6	533,2
$T, \text{К}$	648	450	318	222

8. Какой из членов правой части уравнения Нернста для электрода первого рода $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a$ дает наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности иона?
9. Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 20 г кислорода от давления $1,013 \cdot 10^5$ Па до давления $15,20 \cdot 10^5$ Па при температуре 298 К (газ считать идеальным).
10. Запишите математическое выражение второго закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом и необратимом процессах, протекающих в изолированной системе.

ВАРИАНТ № 7

1. Запишите термодинамические условия самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе.
2. Определить тепловой эффект при постоянном давлении и постоянном объеме для реакции $Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$ при 298 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па, если теплоты образования исходных веществ и продуктов следующие:

$$\Delta H_{Al_2O_3} = -1675 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \quad \Delta H_{SO_3} = -395,2 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta H_{Al_2(SO_4)_3} = -3494 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

3. Найти изменение энтропии при изобарическом нагревании 2 кмоль азота от 293 до 323 К при $P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па, если теплоемкость азота в этом интервале температур $C_p = 20,935 \cdot 10^3$ Дж/моль К. Считать азот идеальным газом.
4. Вычислить давление пара над водным раствором, содержащим 10 мас. % глицерина, если давление пара над чистым растворителем равно 3159,68 Па при 298 К, молекулярная масса глицерина - 92.
5. Общее давление в равновесной системе $NH_4Cl_{(тв)} = NH_3_{(г)} + HCl_{(г)}$ равно P . Выразить константу равновесия K_p этой реакции через общее давление.
6. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении для K_2SeO_4 при 291 К равна $12,28 \text{ см}^2/\text{г-экв.}$ Число переноса SeO_4^{2-} равно 0,481. Определить подвижность ионов K^+ и SeO_4^{2-} .
7. Чем определяется максимальное количество промежуточного вещества В в последовательной реакции первого порядка:

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C.$$
8. Каково термодинамическое условие отсутствия заряда на поверхности металла, опущенного в раствор своей соли?
9. Как зависит скорость реакции от концентрации катализатора?
10. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянных давлении и температуре?

ВАРИАНТ № 8

1. В каком случае температура и работа являются функциями состояния?
2. Найти изменение энтропии 1 моль алюминия при нагревании от 298 до 773 К, если истинная теплоемкость алюминия в этом интервале температур дается выражением

$$C_p = 1,002 + 0,00621T \text{ Дж/моль}$$

3. Определить температуру кипения CCl_4 , если в него добавить 2,5 мас. % серы. Температура кипения чистого CCl_4 равна 349,8 К. Удельная теплота испарения при температуре кипения — $196,72 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

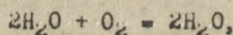
4. Сформулируйте I и II законы Коновалова.

5. Для реакции $\text{PCE}_5(\text{газ}) = \text{PCE}_3(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ})$ $K_p = 1,80 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 523 К. Чему равна степень диссоциации PCE_5 на PCE_3 и Cl_2 при этой температуре и общем давлении в системе $1,80 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

6. Какой объем 0,15 М раствора нужно залить в сосуд с электродами на расстоянии 1 см, чтобы измеренная электропроводность была эквивалентной электропроводностью этого раствора?

7. Две одноосновные органические кислоты при одинаковых концентрациях имеют разные степени диссоциации, первая — 0,2, вторая — 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?

8. Как связана скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом



выраженная по водороду, со скоростями этой реакции, выраженные по другим компонентам?

9. Существуют ли гальванические элементы, для которых величина ЭДС не зависит от величины стандартных электродных потенциалов?

10. Что называется активностью компонента раствора? Для чего вводится эта величина?

ВАРИАНТ № 9

1. Дать общее математическое выражение для любого вида работы. Какие виды работы Вы знаете?

2. Найти изменение энтропии при плавлении 2 г бензола, если температура плавления 278,35 К, а удельная теплота плавления бензола $7,12 \text{ Дж/г}$.

3. Определить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,06 кмоль нелетучего растворенного вещества, если удельная теплота испарения воды при температуре кипения $2,464 \cdot 10^6$ Дж/кг.

4. Для реакции $\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ (газ) K_p при 772 К равна $0,4 \cdot 10^5$ Па, а при 807 К — $0,8 \cdot 10^5$ Па. Считая величину теплового эффекта реакции постоянной в этом интервале температур, рассчитайте K_p при 750 К.

5. Растворимость кислорода в воде при давлении $399,9 \cdot 10^2$ Па и 298 К составляет $10 \cdot 10^{-5}$ кг/м³. Определить коэффициент Генри.

6. Скорости движения Na^+ и Cl^- в 0,1 М растворе хлорида натрия в воде при 298 К соответственно равны $42,6 \cdot 10^{-5}$ и $68,0 \cdot 10^{-5}$ см²В⁻¹с⁻¹. Рассчитайте удельную электропроводность этого раствора.

7. Реакция нитрования фенола протекает с образованием О-нитрофенола и П-нитрофенола. Константы скоростей этих реакций — K_O и K_P . Исходные концентрации — $C_{\text{Ф}}$ (фенола) и $C_{\text{СН}}$ (кислоты). Как запишется уравнение скоростей этой реакции, если X — изменение концентрации фенола?

8. Можно ли измерить ЭДС гальванического элемента при помощи вольтметра? Дайте ответ с обоснованием.

9. Дать определение понятия "тепловой эффект химической реакции". В каком случае он не зависит от пути процесса?

10. Какая величина может служить мерой каталитической активности различных катализаторов?

ВАРИАНТ № 10

1. Записать термодинамические условия равновесия в изолированной системе.

2. Рассчитать изменение внутренней энергии при испарении 20 г этилового спирта при температуре кипения, если величина теплоты испарения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна $52,3$ Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения — 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь.

3. Раствор, содержащий $0,9718 \text{ кмоль/м}^3$ тростникового сахара при 291 К , изосмотичен с раствором хлорида натрия, содержащего $0,5 \text{ кмоль/м}^3 \text{ NaCl}$. Определить кажущуюся степень диссоциации и изотонический коэффициент.

4. Зависимость константы диссоциации масляной кислоты от температуры выражается уравнением:

$$\lg K = -\frac{1033,4}{T} - 0,013T + 2,52.$$

Рассчитать теплоту диссоциации кислоты при 298 К .

5. При 295 К и давлении 51987 Па растворимость сероводорода в анилине $10,6 \text{ кг/м}^3$, а при этой же температуре и давлении 154 628 Па она равна $31,6 \text{ кг/м}^3$. Соблюдается ли в этих условиях закон Генри?

6. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,22 \cdot 10^{-8}$ и $68,12 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Определить эквивалентные электропроводности и числа переноса ионов в растворе SrCl_2 .

7. При помощи правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция практически закончится через 15 мин , если при 293 К на это требуется 2 ч . Температурный коэффициент для этой реакции $\gamma = 3$.

8. Каково термодинамическое условие образования положительно заряда на поверхности металла, опущенного в раствор соли этого металла?

9. Как влияет температура на константу равновесия K_p ? Что является мерой этого влияния? Напишите соответствующее уравнение.

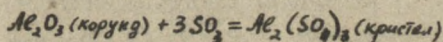
10. Как зависит давление насыщенного пара растворенного летучего вещества от температуры?

ВАРИАНТ № 11

1. Основные формулировки и аналитическое выражение первого закона термодинамики.

2. Вывод закона Рауля.

3. Механизм действия поверхностно - активных веществ.
4. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.
5. Коагуляция электролитами. Правило Шульце-Гарди.
6. Привести к нормальным условиям газ, вычислить объем, который занимает данное количество газа при температуре 279°K и давлении $1,0131 \cdot 10^{-5}$ Па, если известно, что при температуре 373°K и давлении $13,33 \cdot 10^{-2}$ Па его объем равен $3 \cdot 10^{-2}$ м³.
7. Экспериментально установили, что при 298 K pH $0,05 \text{ M}$ раствора уксусной кислоты равна 3. Определить величину константы диссоциации.
8. Определить тепловой эффект реакции



при температуре 298 K и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Величины тепловых эффектов образования исходных веществ и продуктов реакции из простых веществ (в Дж/моль) соответственно равны:

$$2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{корунг}), \quad \Delta H = -1669,79 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$\text{S} (\text{ромбик}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_2 (\text{газ}), \quad \Delta H = -395,18 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$2\text{Al} + 3\text{S} (\text{ромбик}) + 6\text{O}_2 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \quad \Delta H = -3434,98 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

9. Найти изменение энтропии при нагревании $58,82 \text{ кг}$ B_2O_3 от 298 до 700 K . Теплоемкость B_2O_3 при постоянном давлении $C_p = 36,5525 \cdot 10^3 + 106,3460 \text{ T}$, Дж/кмоль К.

10. Концентрация атомов трития в воздухе - приблизительно $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период полураспада трития - около 12 лет. Через сколько лет распадется 90% трития, содержащегося в воздухе? Пополнение содержания трития в воздухе за счет реакций синтеза не учитывать.

ВАРИАНТ № 12

1. Изменение энтропии изолированной системы и направление процесса.

2. Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри.
3. Вывод кинетического уравнения для односторонней реакции первого порядка.
4. Закон Кольрауша.
5. Строение коллоидных мицелл.
6. При температуре 400 К и давлении $1 \cdot 10^5$ Па н/м² $3,76 \cdot 10^{-24}$ кг органического вещества, испаряясь занимает объемом $1,60 \cdot 10^{-4}$ м³. Зная весовое соотношение элементов в этом соединении (С:Н = 12:1), вычислить молекулярную массу соединения и определить его формулу.
7. Определить тепловой эффект образования из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известны значения тепловых эффектов (в Дж/кмоль) следующих реакций:

$$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.р.}) = 2\text{H}_3\text{AsO}_3, \quad \Delta H = 31,61 \text{ Дж/моль},$$

$$\text{As} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{AsCl}_3(\text{газ}), \quad \Delta H = -298,9 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль},$$

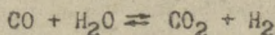
$$\text{AsCl}_3(\text{газ}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж.р.}) = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HCl}(\text{газ}), \quad \Delta H = -73,60 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль},$$

$$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{HCl}(\text{газ}), \quad \Delta H = -92,37 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль},$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж.р.}), \quad \Delta H = -285,84 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$
8. Определить электропроводность раствора NaNO_3 концентрации 1 кг·экв/м³ при 291 К, если расстояние между электродами равно $8 \cdot 10^{-2}$ м, площадь каждого электрода $4 \cdot 10^{-4}$ м². Эквивалентная электропроводность этого раствора равна 67,8 (Ом⁻¹·м²/кг·экв.).
9. Бромбензол кипит при 429,8 К. Его теплота парообразования при этой температуре $241,9 \cdot 10^3$ Дж/кг. Найти изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола.
10. Бимолекулярная реакция, в которой начальные концентрации исходных веществ равны между собой, протекает за 10 мин. на 25%. Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция прошла на 75% при той же температуре?

ВАРИАНТ № 13

1. Закон Гесса.
2. Вывод основной формулы криоскопического метода определения молекулярной массы растворенного вещества.
3. Правило фаз Гиббса.
4. Механизм действия простейших буферных систем.
5. Коагуляция и порог коагуляции.
6. В закрытом сосуде, имеющем емкость 3 м^3 , находится 4 кг водорода при 300 К . Чему равно давление в сосуде?
7. Константа равновесия реакции



при 800 К равна $4,12$. Смесь $20 \text{ мас. \% CO}$ и $80 \text{ мас. \%}$

H_2O нагревают до 300 К . Определить состав смеси при достижении равновесия, если был взят 1 кг водного пара.

8. При сгорании метана в калориметрической бомбе при 298 К с образованием воды и углекислого газа изменение внутренней энергии $\Delta U = -890,91 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$. Вычислить тепловой эффект сгорания метана при постоянном давлении и той же температуре.

9. Тепловой эффект образования Fe_2O_3 из простых веществ при 298 К и стандартном давлении равен $-822,71 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$, а для Al_2O_3 при тех же условиях эта величина составляет $-1670 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$. Найти тепловой эффект реакции восстановления $1 \text{ кмоль Fe}_2\text{O}_3$ металлическим алюминием.

10. Реакция второго порядка, для которой начальные концентрации исходных веществ равны между собой, проходит за 10 мин на 25% . Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

ВАРИАНТ № 14

1. Изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы.

2. Вывод основной формулы абугиоскопического метода определения молекулярной массы растворенного вещества.
3. Влияние температуры на скорость химической реакции.
4. Количественные закономерности процесса диссоциации.
5. Светорассеяние в коллоидных системах.
6. В закрытый сосуд при температуре 300 К и давлении $8,314 \cdot 10^6$ Па помещен кислород. Емкость сосуда -3 м^3 . Сколько килограммов кислорода находится в сосуде?
7. Рассчитать разницу между теплотой реакции при постоянном давлении и теплотой реакции при постоянном объеме для реакции образования аммиака, протекающей при 1000 К.
8. Температура замерзания чистого бензола $-278,500 \text{ К}$, а температура замерзания раствора $0,224\%$ г камфоры в $30,56 \text{ г}$ бензола $-278,264 \text{ К}$. Молярное понижение температуры отвердевания бензола $-5,16$. Определить молекулярную массу камфоры.
9. Чему равна электропроводность раствора ZnCl_2 концентрации $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ при 291 К, если расстояние между электродами равно $5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, площадь каждого электрода $-2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, эквивалентная электропроводность этого раствора:

$$\lambda = 9,43 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$$

10. Гомогенная химическая реакция протекания при 303 К в течение 12 ч. Был найден новый температурный режим, при котором эта реакция протекает в течение 24 мин. Приближенно определить температуру, характеризующую этот режим.

ВАРИАНТ № 15

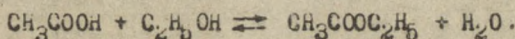
1. Вывод закона действующих масс.
2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, его приложение к процессам плавления, испарения и возгонки.
3. Основные методы определения порядка химических реакций.
4. Активность и коэффициент активности.
5. Эмульсии, их классификация и методы получения.

6. 8 кг неизвестного газа занимают в стандартных условиях $5,6 \text{ м}^3$. Установлено, что газ однокислотен (не является смесью). Какой это газ?

7. Найти изменение энтропии при испарении 5 кг вещества, кипящего при 215 К и имеющего теплоту парообразования при этой температуре $241,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

8. Рассчитать разницу между теплотой реакции при постоянном объеме и теплотой реакции при постоянном давлении для реакции образования воды при 400 К.

9. При смешении 1 кмоль уксусной кислоты и 1 кмоль этилового спирта протекает реакция



При достижении равновесия в реакционной смеси находится по $1/3$ кмоль кислоты и спирта и по $2/3$ кмоль эфира и воды. Сколько эфира будет в реакционной смеси, если исходит из 1 кмоль кислоты, 1 кмоль спирта и 1 кмоль воды?

10. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна концентрации $\text{HC } 10_4$ во второй степени. Вычислить время, в течение которого реакция окисления бутилового спирта пройдет на 90 % в растворе, содержащем $0,1 \text{ кмоль/м}^3 \text{ HC } 10_4$ и 1 кмоль/м^3 спирта при 298,2 К. Константа скорости реакции при этой температуре равна $24 \text{ м}^3/\text{кмоль мин}$.

ВАРИАНТ № 16

1. Система и внешняя среда. Параметры состояния и функции состояния.

2. Способы выражения концентрации раствора.

3. Вывод кинетического уравнения для двусторонней химической реакции первого порядка.

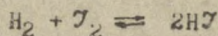
4. Диаграмма состояния воды.

5. Коллизионные свойства поверхностно-активных веществ.

6. Определить объем, занимаемый 2 кмоль кислорода при температуре 300 К и давлении $8,313 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

7. При температуре 298,16 К идеальный газ изотермически и обратимо расширяется от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-3} м³, причем поглощается $9,66 \cdot 10^3$ Дж тепла. Сколько молей газа участвует в этом процессе?

8. Константа равновесия реакции



при 717 К равна 46,7; нагревают 1 кмоль NJ до 717 К. Сколько NJ при этом разложится?

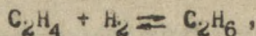
9. Вычислить идеальную электропроводность раствора AgNO_3 концентрации 1 кмоль при 291 К. Эквивалентная электропроводность AgNO_3 при этих условиях равна $67,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{кмоль кг-экв.}$

10. Окисление FeCl_2 при помощи KClO_3 в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выразить в минутах а концентрации-в кмоль/м³, то константа скорости этой реакции равна единице. Вычислить, какова будет концентрация FeCl_2 через 1,5 ч после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны $0,2 \text{ кмоль/м}^3$.

ВАРИАНТ № 17

1. Постулат Планка. Вычисление абсолютных энтропий.
2. Общие условия равновесия в гетерогенных системах.
3. Ионное произведение воды. Водородный показатель.
4. Вывод уравнения Гиббса для адсорбции.
5. Эмульсии, их классификация и методы получения.
6. В закрытый сосуд емкостью 3 м³ при температуре 300 К и давлении $8,314 \cdot 10^5$ Па помещен азот. Сколько килограммов азота находится в сосуде?
7. Рассчитать разницу между теплотой реакции при постоянном объеме и теплотой реакции при постоянном давлении для реакции образования углекислого газа, протекающей при 1000 К.

8. Найти стандартное сродство для реакции



если при температуре 373 К константа равновесия этой реакции

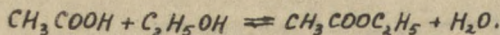
$$K_p = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ Па}.$$

9. Вычислить величину рН 0,1 М раствора уксусной кислоты при 291 К. Константа диссоциации уксусной кислоты при 291 К равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

10. Некоторое вещество А смешано в равных количествах с веществами В и С; начальное значение концентраций всех веществ равно 1 моль/л. По истечении 1000 с половина вещества А прореагировала. Сколько осталось вещества по истечении 2000 с, если соответствующая реакция имеет 3-й порядок?

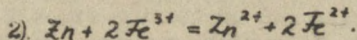
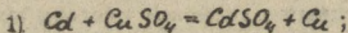
ВАРИАНТ № 18

1. Химические потенциалы.
2. Скорость химической реакции. Порядок и молекулярность химической реакции.
3. Вывод уравнения Ленгмюра для адсорбции.
4. Теория возникновения разности потенциалов на границе электрод-раствор.
5. Пены, их устойчивость, получение и разрушение.
6. 0,5 кг неизвестного газа занимает в стандартных условиях $5,6 \text{ м}^3$. Установлено, что газ однороден (не является смесью). Какой это газ?
7. Рассчитать разницу между теплотой реакции при постоянном давлении и теплотой реакции при постоянном объеме для реакции образования метана, протекающей при 298 К.
8. При смешении 1 кмоль уксусной кислоты и 1 кмоль этилового спирта протекает реакция.



При достижении равновесия в реакционной смеси находится по 1/3 кмоль кислоты и спирта и по 2/3 кмоль эфира и воды. Сколько эфира будет в реакционной смеси, если исходить из 1 кмоль кислоты и 2 кмоль спирта?

9. Как должны быть составлены элементы и полуэлементы, чтобы в них протекали реакции:



10. Константа скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 298 К равна $2,7 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \text{л}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации эфира и щелочи одинаковы и равны $0,02 \text{ моль/л}$?

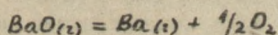
ВАРИАНТ № 19

1. Принцип Ле-Шателье-Брауна и влияние внешних условий на равновесные системы.
2. Теория электролитов Аррениуса.
3. Вывод кинетического уравнения для обратимой реакции первого порядка.
4. Общие принципы катализа.
5. Коагуляция электролитами.
6. Какое количество CO_2 может вместить стальной сосуд емкостью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при температуре 473 К и давлении $1,621 \cdot 10^8 \text{ Па}$?
7. Рассчитать разницу между теплотой реакции при постоянном объеме и теплотой реакции при постоянном давлении для реакции образования этана, протекающей при 298 К.

8. Вычислить величину pH 0,1 М раствора H_4OH при 293 К. Константа диссоциации H_4OH в этих условиях равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.
9. Определить относительное понижение давления пара для раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 500 г воды.
10. Было найдено, что в некоторой реакции при изменении начальной концентрации с 0,50% до 1,007 моль/л период полупревращения уменьшается от 51 до 26 с. Определить порядок реакции и величину константы скорости реакции.

ВАРИАНТ № 20

1. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
2. Вывод закона Рауля.
3. Скорость движения ионов и факторы, влияющие на неё.
4. Механизм гомогенно-каталитических реакций.
5. Диффузия в истинных растворах и коллоидных системах.
6. Определить разницу между величинами теплоты химической реакции при постоянном объеме и теплоты химической реакции при постоянном давлении для реакции образования N_2O , протекающей при температуре 500 К.
7. Вычислить константу равновесия реакции



при температуре 4000 К, если известны константы равновесия K_p следующих реакций (при 4000 К):

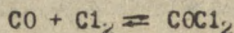
а) $\text{BaO}_{(г)} = \text{Ba}_{(г)} + \text{O}$,	$K_p = 1,56 \cdot 10^{-2}$;
б) $\text{O}_{2(г)} = 2\text{O}$,	$K_p = 2,134$.

(Индекс (г) свидетельствует о нахождении вещества в газообразном состоянии).

8. В $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора бромистого натрия содержится 0,3219 кг NaBr . Плотность раствора при 293 К равна $1233,2 \text{ кг/м}^3$. Выразить концентрацию раствора в киломолях соли на 1 м^3 раствора.

9. Абсолютные скорости движения ионов S^{2+} и Cl^{-} в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,2 \cdot 10^{-8}$ и $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$. Определить эквивалентные электропроводности и числа переноса ионов в данном растворе.

10. По мере течения реакции между эквивалентными количествами окиси углерода и хлора согласно уравнению



при 300 К в присутствии катализатора наблюдается следующее уменьшение общего давления системы:

τ , мин	0	5	10	15	21
$P, 10^5 \text{ Па}$	0,94	0,92	0,91	0,89	0,73

Определить порядок реакции (реакция идет при постоянном объеме).

ВАРИАНТ № 21

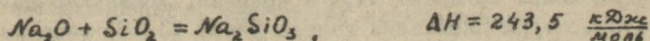
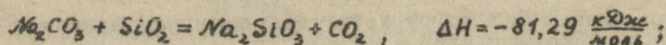
1. Зависимость константы химического равновесия от температуры.
2. Закон распределения. Экстрагирование.
3. Электропроводность растворов.
4. Закон действия масс.
5. Давление электрофореза.
6. В баллоне емкостью 20 л при 18°C находится смесь 28 г кислорода и 24 г аммиака. Определить парциальные давления каждого из газов и общее давление смеси.
7. В 100 см^3 воды растворено 25 г сахара. Выразить концентрацию полученного раствора в процентах.
8. Вычислить теплоту образования этилового спирта при 18°C и нормальном давлении. Теплота сгорания углерода в этих условиях—396,23, водорода до воды—285,95, а этилового спирта с образованием двуокиси углерода и воды—1368 кДж/моль.
9. Температура кипения уксусной кислоты— 118°C , а теплота парообразования её—24,4 кДж/моль. Вычислить молекулярное по-

вышение температуры кипения уксусной кислоты.

10. К какому методу – дисперсионному или конденсационному – следует отнести образование тумана в природе? Какие факторы способствуют его возникновению?

ВАРИАНТ № 22

1. Термодинамические потенциалы.
2. Равновесие в системе "жидкий раствор-твердое тело". Криоскопия.
3. Влияние температуры на скорость химической реакции.
4. Диффузионный потенциал.
5. Электрокинетические явления.
6. Какой объем занимают 700 кг хлористого водорода при нормальных условиях?
7. На основании термохимических уравнений:



определить расход тепла на разложение 5 кг безводной соды с образованием окиси натрия и двуокиси углерода.

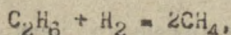
8. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной системе и двухкомпонентной системе.

9. Определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении для LiBr , если $\lambda_{\text{KBr}} = 151,9$; $\lambda_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 153,3$; $\lambda_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = 118,5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

10. В течение часа подвергается распаду $1/6$ часть некоторого радиоактивного элемента. Определить период его полураспада.

ВАРИАНТ № 23

1. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.
2. Условия фазового равновесия.
3. Электролиз. Законы Фарадея.
4. Зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ.
5. Коагуляция. Порог коагуляции.
6. Вычислить тепловой эффект реакции



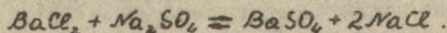
если теплоты сгорания этана, метана и водорода соответственно равны (кДж/моль): 1562,0; 891,2; 286,3.

7. Пользуясь правилом фаз, доказать, что любой эвтектический сплав из двух веществ должен обладать строго определенным составом и температурой плавления. Является ли эвтектика химическим соединением компонентов?

8. Определить температуру затвердевания сплава железа с кремнием, если сплав содержит 14,4 % кремния. Молекулярное понижение температуры плавления железа равно 13,18, температура плавления чистого железа — 1530°C.

9. Вычислить, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

10. Напишите схему строения мицелл сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата натрия:



ВАРИАНТ № 24

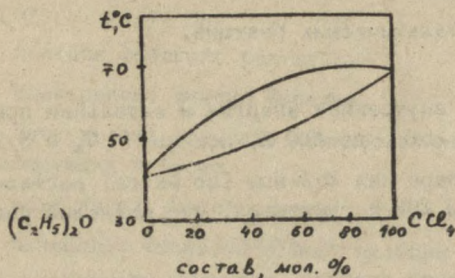
1. Второе начало термодинамики. Энтропия.

2. Равновесие "бинарный раствор-пар". Эбулиоскопия.
 3. Реакции первого порядка.
 4. Механизм гомогенно-каталитических реакций.
 5. Правило Дюкло-Траубе.
 6. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии при нагревании 12 г гелия от 250 до 400 К, приняв $C_v = 3/2 R$.
 7. Рассчитайте давление пара над 25%-ным (по массе) раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 298 К, учитывая, что давление равно $3,721 \cdot 10^3$ Па.
 8. Определить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из раствора сульфата натрия, кристаллов льда и паров воды.
 9. Вычислить молярность 0,5%-ного раствора поваренной соли. Плотность раствора равна единице.
 10. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (ммоль/л): $C_{KCl} = 256,0$; $C_{Ba(NO_3)_2} = 6,0$; $C_{AgNO_3} = 0,067$; $C_{KNO_3} = 260,0$; $C_{Sr(NO_3)_2} = 7,0$.
- Определить знак заряда частиц данного золя и вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов.

ВАРИАНТ № 25

1. Математическое выражение первого закона (начала) термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.
2. Числа переноса ионов.
3. Осмотическое давление растворов.
4. Адсорбция на границе раздела фаз.
5. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса.
6. Тепловой эффект реакции образования метана из простых веществ при $P = \text{const}$ и 298 К равен 74,85 кДж/моль. Определить теплоту этой реакции при постоянстве объема и той же температуре.

7. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей 60% CCl_4 ? Каков при этом будет состав пара?



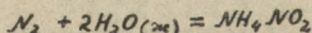
8. Какое количество глицерина нужно добавить в 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до 5°C ? Молекулярное понижение температуры замораживания воды $K=1,86$.

9. Вычислить по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится в течение 20 мин, если при 20°C на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 2.

10. Написать формулу мицеллы золя золота, стабилизированного KAuO_2 .

ВАРИАНТ № 26

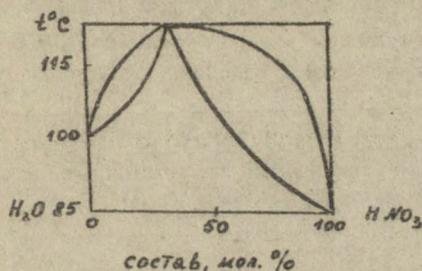
1. Термохимия. Закон Гесса.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Сдвиг равновесия.
4. Электродные потенциалы и ЭДС гальванического элемента.
5. Строение мицелл золей.
6. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции.



и дать заключение о возможности её протекания при стандартных условиях. Стандартные изменения изобарно-изотермических

потенциалов для реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и H_4O_2 соответственно равны - 237,5 и 115,94 кДж/моль.

7. Укажите на диаграмме точки (запишите их координаты), где в равновесии находятся две фазы одинакового состава:

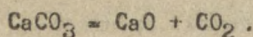


8. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 л раствора, чтобы осмотическое давление при 0 С равнялось $2,53 \cdot 10^5$ Па?
9. Чему равно наибольшее число степеней свободы и число фаз, находящихся в равновесии в трехкомпонентной системе?
10. Катализатор снижает энергию активации на 40 кДж/моль. Реакция проводилась при температуре 300 К. Во сколько раз возрастет скорость реакции при введении катализатора?

ВАРИАНТ № 27

1. Термодинамические потенциалы. Химический потенциал.
2. Влияние температуры на химическое равновесие.
3. Необратимые реакции первого порядка.
4. Электроды первого и второго рода.
5. Определение размеров частиц дисперсных систем.
6. Сосуд емкостью 7 л содержит 0,4 г водорода и 3,15 г азота при 0 С. Определить парциальные и общие давления газовой смеси.
7. Рассчитать теплоту перехода ромбической серы в моноклинную, если теплота сгорания ромбической серы - 297,96, а моноклинной - 300,53 кДж/моль.

8. Определить число степеней свободы для равновесной системы.

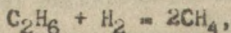


9. Вычислить по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится в течение 20 мин, если при 20 С на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости принять равным 2.

10. Какое количество электролита 0,01 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ нужно добавить к 1 л золя гидроокиси алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию? Порог коагуляции—0,63 ммоль/л.

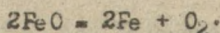
ВАРИАНТ № 28

1. Химическое равновесие. Закон действия масс.
2. Необратимые реакции второго порядка.
3. Осмотическое давление растворов.
4. Строение границы электрод-раствор.
5. Получение коллоидных растворов.
6. В баллоне емкостью 20 л при 18 С находится смесь 28 г кислорода и 24 г аммиака. Определить парциальные давления каждого из газов и общее давление смеси.
7. Определить молярную и удельную теплоты испарения нафталина, если нормальная температура кипения его 217,9 С.
8. Вычислить тепловой эффект реакции:



если теплоты сгорания этана, метана и водорода соответственно равны (кДж/моль) 1562,0 891,2; 286,3.

9. Определить число степеней свободы для равновесной системы:

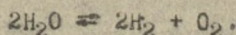


10. Для систики водопроводной воды от взвешенных частиц глины и песка добавляют небольшое количество сульфата алюминия. Почему в этом случае наблюдается более быстрое оседание ча-

стиц? Дать обоснованный ответ.

ВАРИАНТ № 29

1. Найти изменение внутренней энергии 2 кг водорода при повышении температуры на 10 К в адиабатическом процессе.
2. Определить изменение энтропии при смешении 1 моль азота и 2 моль кислорода, если исходные температура и давление одинаковы, а объемы различны: $V_{N_2} = 1$ л, $V_{O_2} = 2$ л. Конечное давление смеси равно исходному давлению газов.
3. Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 20 г кислорода при 298 К от давления $1,013 \cdot 10^5$ до давления $16,20 \cdot 10^5$ Па.
4. 1 моль водяного пара диссоциирует с образованием водорода и кислорода. Общий объем равновесной смеси равен V , степень диссоциации — α . Определить K_c для реакции.

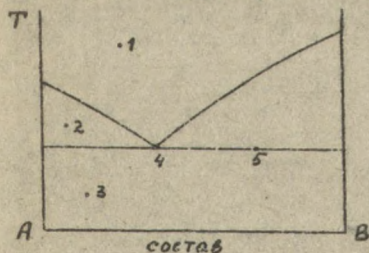


5. Константа равновесия реакции $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_p = -\frac{9586}{T} + 0,44 \lg T - 2,16.$$

Определить тепловой эффект этой реакции при $T = 1000$ К.

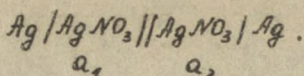
6. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3, 4, 5? Укажите их состав.



7. Сколько олова нужно растворить в 50 г ртути, чтобы давление пара ртути понизилось от $0,7 \cdot 10^5$ до $0,6 \cdot 10^5$ Па.

8. Определить знаки электродов концентрационного гальванического элемента, если $a_1 = 0,1M$, $a_2 = 0,01M$.

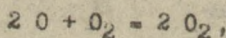
Рассчитайте его ЭДС, воспользовавшись справочником физико-химических величин:



9. Два одноосновные органические кислоты при некоторой концентрации имеют степени диссоциации $\alpha = 0,2$ и $\alpha = 0,5$. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
10. Выведите выражение для константы скорости реакции 1-го порядка и укажите её размерность.

ВАРИАНТ № 30

1. Найти изменение внутренней энергии 1 моль гелия, изобарно расширяющегося от 0,005 до 0,01 м³ под давлением $1,96 \cdot 10^5$ Па.
2. Теплота растворения $BaCl_2$ – 8,66 кДж/моль, а теплота гидратации этой соли при переходе в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ равна – 29,16 кДж/моль. Какова теплота растворения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
3. Как влияет температура на константу равновесия Кр? Что является мерой этого влияния? Напишите соответствующие уравнения.
4. Рассчитайте стандартное сродство ΔG_{298}° для реакции



если стандартные ΔG_{298}° образования веществ таковы:

$$\Delta G_{H_2O}^\circ = 21,47, \quad \Delta G_{CO_2}^\circ = 8,09, \quad \Delta G_{O_2}^\circ = 0,00.$$

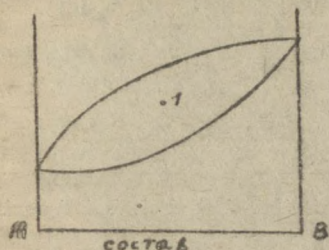
Определите направление самопроизвольного протекания этой реакции в стандартных условиях.

5. Зависимость давления насыщенного пара ртути от температуры выражается уравнением

$$\lg P(\text{Па}) = -\frac{3276}{T} - 0,652 \lg T + 12,1.$$

Выведите уравнение зависимости теплоты испарения ртути (Дж/моль) от температуры.

6. Рассчитайте массы равновесных жидкости и пара в условиях, обозначенных точкой 1. Каков состав жидкости и парообразной фазы?



7. Техническая уксусная кислота замерзает при $16,4^{\circ}\text{C}$. Температура замерзания чистой кислоты $-16,7^{\circ}\text{C}$, её криоскопическая константа равна 3,9.

Определить молярную концентрацию примесей в технической уксусной кислоте.

8. Определить средний ионный коэффициент активности Cd^{2+} в $0,002 \text{ M}$ водном растворе при 313 K ; если при той же температуре в $0,005 \text{ M}$ водном растворе он равен $0,506$.

9. В каком случае знак электродвижущей силы гальванического элемента считается положительным?

10. Зависимость константы скорости разложения фосфина $4\text{PH}_3 \rightleftharpoons \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ от температуры выражается уравнением

$$\lg K = -\frac{18963}{T} + 2\lg T + 12,130.$$

Рассчитайте энергию активации этой реакции при 800 K .

В А Р И А Н Т № 31

1. Определить количество теплоты, поглощенное при нагревании $1 \text{ кг } \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) от 298 до 1000 K , если его молярная теплоемкость в этом интервале температур может быть выражена уравнением:

$$C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,4 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

2. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{r}) = 2\text{Fe}(\text{r}) + 3\text{CO}_2$:

$$\Delta H_f^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -821,32 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^{\text{Fe}} = 0,00 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^{\text{CO}} = -110,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^{\text{CO}_2} = -393,51 \text{ кДж/моль}.$$

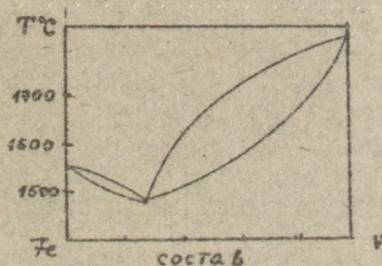
3. Определить изменение энтропии 1 моль твердого хлорида натрия при его плавлении и последующем нагревании до 850 С, если молярная теплоемкость жидкого NaCl $C_{p(\text{ж})} = 66,53$ Дж/моль·К, теплота плавления—31,0 кДж/моль, температура плавления—800 С.

4. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ при 930 К $K_p=1$. В какую сторону пойдет реакция, если смесь газов при этой температуре имеет следующий состав: CO —50%, CO_2 —20%, H_2 —25%, H_2O —5% (об.%)?

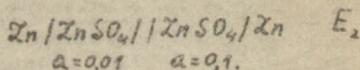
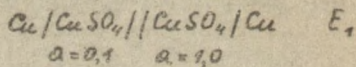
5. Каковы причины диссоциации электролитов в растворе на ионы?

6. При растворении 0,6 г некоторого вещества (неэлектролита) в 25 г воды температура кипения раствора повышается на 0,204 С. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения раствора повышается на 0,668°С. Определить эбулиоскопическую постоянную бензола, если эбулиоскопическая постоянная воды 0,512.

7. По диаграмме плавокости системы $\text{Fe}-\text{V}$ определить, какая часть 70% расплава затвердеет при охлаждении до 1550°С?



8. У какого из следующих двух элементов ЭДС больше:



Диффузионным потенциалом пренебречь.

9. Сформулируйте главную задачу, которую ставит перед собой теория абсолютных скоростей химических реакций.

10. Энергия активации гомогенно-каталитической реакции разложения перекиси водорода в присутствии ионов I^- , как катализатора, равна 56,5 кДж/моль, а без катализатора — 75,4 кДж/моль. Определить, во сколько раз скорость каталитической реакции при 350 К больше скорости реакции в отсутствие катализатора?

Отглавление

Общие методические указания	3
Работа № 1. Определение теплоты испарения жид- кости и ряда термодинамических характеристик процесса испарения исходя из температуры кипе- ния.....	12
Работа № 2. Тепловые эффекты химических реакций. Определение дифференциальной теплоты растворения.....	19
Работа № 3. Равновесие в гетерогенных системах. Диаграмма плавкости.....	28
Работа № 4. Определение ЭДС элемента Даниэля- Якоби.....	38
Работа № 5. Изучение скорости разложения мурек- сида в кислой среде.....	46
Работа № 6. Изучение скорости разложения переки- си водорода газометрическим методом.....	49
Работа № 7. Коагуляция коллоидных растворов электролитами.....	54
Работа № 8. Адсорбция на границе газ-жидкость.....	64
Работа № 9. Влияние адсорбции поверхностно- активных веществ на смачиваемость парафиниро- ванной поверхности	72
Литература.....	74
Варианты контрольных заданий.....	76

Светлана Яковлевна Александрова
Валентина Николаевна Белоусова

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор Е.С.Юзефович

ИБ 2048. Подписано к печати 12.12.87г.
Формат 60x84¹/₁₆. Бумага типографская № 3.
Печать офсетная. Печ.л. 6,75.
Усл-печ.л. 6,27. Уч-изд.л. 5,6.
Тираж 500 экз. Заказ № 512. Цена 25 к.

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул.Никитина,4.



Межвузовская типография ОмПИ.

ОТДЕЛЕНІЕ
ДРУКОВ.
ИЗДАТЕЛЬСТВО

1-665249
Digital Library (repository)
of Tomsk State University
<http://el.lib.tsu.ru>

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00409880



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА