

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
Витебский государственный технологический университет

Общая, неорганическая и физическая химия.
Раздел «Физическая и коллоидная химия»

Лабораторный практикум
для студентов специальности 1-53 01 01-05 «Автоматизация технологических
процессов и производств (лёгкая промышленность)»

Витебск
2018

УДК 677.027.(07)

Составители:

В. Ю. Сергеев, Н. Н. Ясинская

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 5 от 28.05.2018.

Общая, неорганическая и физическая химия. Раздел «Физическая и коллоидная химия» : лабораторный практикум / сост. В. Ю. Сергеев., Н. Н. Ясинская – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. – 59 с.

В лабораторном практикуме представлены методические рекомендации для самоподготовки к занятиям, методические рекомендации, необходимые для выполнения лабораторных заданий для студентов специальности 1-53 01 01-05 «Автоматизация технологических процессов и производств (лёгкая промышленность)»

УДК 677.027.(07)

© УО «ВГТУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЗАНЯТИЯ 1, 2	5
1.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	5
1.2 Вопросы для самоподготовки и подготовки к лабораторной работе	6
1.3 Лабораторная работа 1	9
ЗАНЯТИЕ 3.....	12
3.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	12
3.2 Вопросы для самоконтроля.....	13
ЗАНЯТИЕ 4.....	15
4.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	15
4.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	15
4.3 Лабораторная работа 2	18
ЗАНЯТИЕ 5.....	19
5.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	19
5.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	19
5.3 Лабораторная работа 3	22
ЗАНЯТИЕ 6.....	24
6.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	24
6.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	24
6.3 Лабораторная работа 4	27
ЗАНЯТИЕ 7.....	28
7.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	28
7.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	29
7.3 Лабораторная работа 5	31
ЗАНЯТИЕ 8.....	32
8.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	32
8.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	33
8.3 Лабораторная работа 6	35
ЗАНЯТИЕ 9.....	38
9.1 Вопросы для самоподготовки к занятию.....	38
9.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	38

9.3	Лабораторная работа 7.....	40
	ЗАНЯТИЕ 10.....	42
10.1	Вопросы для самоподготовки к занятию.	42
	ЗАНЯТИЕ 11.....	42
11.1	Вопросы для самоподготовки к занятию.	42
11.2	Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	43
11.3	Лабораторная работа 8.....	46
	ЗАНЯТИЕ 12.....	48
12.1	Вопросы для самоподготовки к занятию.	48
12.2	Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	48
12.3	Лабораторная работа 9	50
	ЗАНЯТИЕ 13.....	51
13.1	Вопросы для самоподготовки к занятию.	51
13.2	Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	51
13.3	Лабораторная работа 10	53
	ЗАНЯТИЕ 14.....	55
14.1	Вопросы для самоподготовки к занятию.	55
14.2	Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе	55
14.3	Лабораторная работа 11	57

ВВЕДЕНИЕ

Курс физической и коллоидной химии, включающий физико-химические методы анализа и методы разделения и очистки, играет существенную роль при подготовке специалистов в области инженерной экологии. Основные разделы физической химии – химическая кинетика и химическая термодинамика – служат теоретической основой других разделов химии, а также химической технологии и методов разделения и очистки веществ. Измерения физико-химических свойств веществ лежат в основе многих современных инструментальных (физико-химических) методов анализа и контроля состояния окружающей среды. Поскольку большинство природных объектов являются коллоидными системами, необходимо изучить основы коллоидной химии.

Опасности загрязнения среды продуктами – вредными веществами – могут быть существенно уменьшены тщательной очисткой продуктов. Химические методы очистки включают обработку реагентами, нейтрализующими вредные компоненты. Необходимо знать скорость и полноту протекания реакций, их зависимость от внешних условий, уметь рассчитать концентрацию реагентов, обеспечивающих необходимую степень очистки. Также широко применяются физико-химические методы очистки, включающие ректификацию, экстракцию, сорбцию, ионный обмен, хроматографию.

Изучение курса физической и коллоидной химии студентами инженерных специальностей (1-53 01 01-05) включает освоение теоретического (лекционного) курса, семинары по аналитической химии, включая физико-химические методы анализа, методы разделения и очистки, хроматографию и разделы коллоидной химии, выполнение лабораторных работ и практических занятий, а также самостоятельную работу, включающую выполнение трёх домашних заданий. В ходе лабораторных и практических работ студенты приобретают навыки проведения физико-химических экспериментов, построения графиков, математической обработки результатов измерений и анализа погрешностей. При выполнении лабораторных, практических и домашних заданий студенты приобретают навыки работы со справочной литературой.

ЗАНЯТИЯ 1, 2

Основы химической термодинамики

1.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Основные понятия химической термодинамики: система (изолированная, открытая, закрытая), параметры состояния, внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа.

2. Первое начало термодинамики. Теплота процессов при постоянном объёме и при постоянном давлении.

3. Термохимия, теплота (энтальпия) образования. Вычисление тепловых эффектов. Зависимость теплового эффекта от температуры. Интегрирование уравнения Кирхгофа.

4. Самопроизвольные и не самопроизвольные процессы. Влияние условий на направление химического процесса. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Максимальная работа.

5. Второе начало термодинамики. Энтропия и термодинамическая вероятность. Постулат Планка. Вычисление энтропии. Изменение энтропии как критерий направления процесса в изолированных системах.

6. Изобарно- и изохорно-изотермические потенциалы (энергия Гиббса и Гельмгольца). Определение направления реакции при стандартных условиях. Зависимость изменения изобарного (изохорного) потенциала от температуры.

7. Изменение характеристических функций в химической реакции. Химический потенциал и направленность процессов.

1.2 Вопросы для самоподготовки и подготовки к лабораторной работе

1. Дайте определения понятиям: система изолированная (закрытая, открытая), параметры состояния, работа, тепловой эффект, энтальпия, внутренняя энергия, теплоты (энтальпии) образования, сгорания, растворения, гидратообразования, нейтрализации, фазового перехода.

2. Следствием какого фундаментального закона природы является первое начало термодинамики?

3. Докажите (желательно математически), что тепловой эффект реакций, протекающих в изобарно- или изохорно-изотермических условиях, является свойством или функцией состояния системы.

4. Почему химические превращения сопровождаются выделением или поглощением различных видов энергии?

5. Являются ли теплота и работа функциями состояния?

6. Как изменяются внутренняя энергия в экзо-, эндотермических процессах? Можно ли определить абсолютное значение внутренней энергии, энтальпии системы?

7. Почему тепловые эффекты реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями одинаковы, а слабых кислот слабыми основаниями отличаются?

8. Чем термодинамический тепловой эффект отличается от термохимического?

9. Для каких веществ стандартные энтальпии образования (сгорания) равны нулю?

10. При накачивании велосипедной шины ручным насосом температура газа внутри заметно повышается. Объясните этот эффект.

11. Мольная энтальпия испарения воды при 373,15 К и 1 атм равна 40,67 кДж/моль. Рассчитайте работу расширения для этого процесса. Считать водяной пар идеальным газом.

12. Сжигание 1 моля глюкозы при 1 атм и 298,15 К до конечных продуктов горения даёт 1801,69 кДж теплоты. Рассчитать стандартную теплоту образования глюкозы. Необходимые данные взять из справочников по стандартным термодинамическим функциям веществ.

13. Для реакции $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ изменение энтальпии в стандартных условиях равно -285,85 кДж/моль, стандартные теплоёмкости O_2 , H_2 и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ равны соответственно 29,36; 28,84 и 75,30 Дж/моль*К. Рассчитайте тепловой эффект реакции при 423 К.

14. Может ли химически обратимый процесс быть обратимым с точки зрения термодинамики?

15. Может ли самопроизвольный процесс быть обратимым с точки зрения термодинамики?

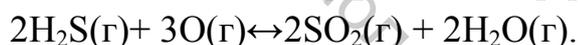
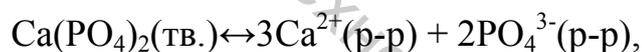
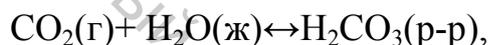
16. Приведите и проанализируйте уравнение Больцмана, связывающее энтропию с термодинамической вероятностью существования системы.

17. Выведите единицы измерения энтропии.

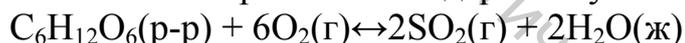
18. Сравните стандартные мольные энтропии атомарного кислорода, молекулярного кислорода и озона; твёрдой, жидкой и газообразной воды.

19. Можно ли всю энергию, соответствующую изменению энтальпии в химической реакции, использовать для выполнения полезной работы?

20. Качественно оцените изменение энтропии в стандартных условиях в реакциях:



21. Рассчитайте изменение энтропии в стандартных условиях для реакции:



S_{298}^0 глюкозы (р-р) = 264,01 Дж/моль*К, остальные необходимые для решения данные взять в справочниках стандартных термодинамических функций.

22. Предположите, что ваш организм работает как тепловая машина. Сколько полезной работы может быть получено при превращении в организме до конечных продуктов окисления одного моля глюкозы? Условия считать стандартными.

23. В старину для приготовления пищи использовали «водяной газ», который получали по реакции: $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{C}(\text{граф.}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.

Используя значения стандартных термодинамических функций для каждого компонента реакции, определите, может ли реакция идти слева направо при 298 К. Если нет, то при какой температуре она станет возможной? Считать, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

24. Теплоёмкость гелия при постоянном объёме 12,48 Дж/моль*К. Рассчитайте: а) теплоёмкость при постоянном давлении, б) A , Q , ΔU , ΔH при расширении 0,55 моль газа изотермически и обратимо от объёма 4,6 л для 34,6 л

при 300 К, в) A , Q , ΔU , ΔH , ΔF при расширении того же количества гелия адиабатически и обратимо от объёма 4,6 л до 34,2 л, начиная от той же температуры.

25. Опишите систему, в которой осуществляется переход тепла от холодного тела к горячему за счёт внешней движущей силы.

26. Изменение стандартной энергии Гиббса при спиртовом брожении:



равно -220,0 кДж/моль. В каком направлении возможно самопроизвольное протекание этого процесса при 298 К, если концентрации глюкозы спирта 1,34 и 0,41 моль/л соответственно, давление углекислого газа 0,03 атм.

27. Какое из чистых кристаллических веществ H_2 , ND , CH_4 может обладать остаточной энтропией при 0 К.

28. Мольная энтальпия плавления льда при 273,15 К и 1 атм равна 6,03 кДж/моль. Рассчитать: а) мольную энтропию плавления и сравнить её с мольной энтропией испарения воды, б) изменение энергии Гиббса для плавления льда при 297 К.

29. Мольная теплоёмкость бромида калия выражается уравнением:

$$C_p = 48,32 + 13,88 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)}$$

Найти изменение энтропии 1 моль бромида калия при обратимом нагревании от 298,2 до 500 К.

30. Найти Q , A , ΔQ , ΔS , ΔH , ΔF и ΔG в процессе обратимого парообразования 1 моль воды при давлении $0,15 \cdot 10^4$ кг/м²; использовать следующие данные: температура кипения 56,3 °С; $V^g = 10,21$ м³/кг; $V^ж = 0,001014$ м³/кг; $\Delta H_{пар} = 2370$ кДж/кг.

31. Почему энтальпии растворения веществ могут иметь разные знаки?

32. Дайте определения интегральной и дифференциальной теплотам растворения, теплоёмкости.

33. Какой тепловой эффект определяется в открытом калориметре?

34. Может ли процесс образования кристаллогидрата из безводной соли и воды быть эндотермическим?

35. Перечислите основные детали калориметрической системы, их действие и назначение.

36. В чём основное отличие термометра Бекмана от обычных термометров?

37. Определить интегральную теплоту растворения хлорида аммония, если при растворении 1,473 г его в 528,5 г воды наблюдалось понижение температуры на 0,174°. Удельная теплоёмкость полученного раствора $C_p = 4,16$ Дж/град. Теплоёмкость калориметра 181 Дж/град.

38. Вычислить тепловой эффект реакции: $MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O$, если интегральные теплоты растворения при 0,14 г соли на 1000 г воды составляют для $MgSO_4$ $\Delta H_m = -84,85$ кДж, а для $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $\Delta H = 16,1$ кДж.

39. При нейтрализации 14,88 г 16,7%-ного раствора соляной кислоты избытком щёлочи температура калориметра повысилась на 1,86°. Суммарная

теплоёмкость калориметрической системы 2,215 кДж/град. Теплота разведения кислоты 313,5 Дж. Определить теплоту нейтрализации 1 г и 1 экв кислоты.

40. Определить интегральную теплоту растворения хлорида калия в воде, если при растворении 9,3413 г соли в 445,38 г воды наблюдалось следующее изменение температуры: 3,616; 3,615; 3,614; 3,612; 3,611; 3,61; 2,70; 2,504; 2,50; 2,510; 2,514. Удельная теплоёмкость полученного раствора $C_p=4,059$ Дж/г*град., теплоёмкость калориметра 122,47 Дж/град.

1.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

Определение интегральной теплоты растворения соли и определение теплоты гидратообразования

Оборудование и реактивы: калориметр, термометр Бекмана, весы, навески кристаллогидрата и безводного сульфата меди, секундомер, дистиллированная вода комнатной температуры.

Калориметрическая установка. Простейший калориметр с изотермической оболочкой изображён на рисунке 1.1. Внутренний стакан 1 вставлен в оболочку 2 на подставке 3 из материала с малой теплопроводностью. Стакан закрывают крышкой 4, в которой сделаны отверстия для мешалки, термометра и других частей калориметра. Для быстрого установления теплового равновесия между частями калориметрической системы и смешения исследуемых веществ используют мешалку 5. Изменение температуры в ходе опыта определяют с помощью термометра Бекмана 6. Схема термометра Бекмана приведена на рисунке 1.2.

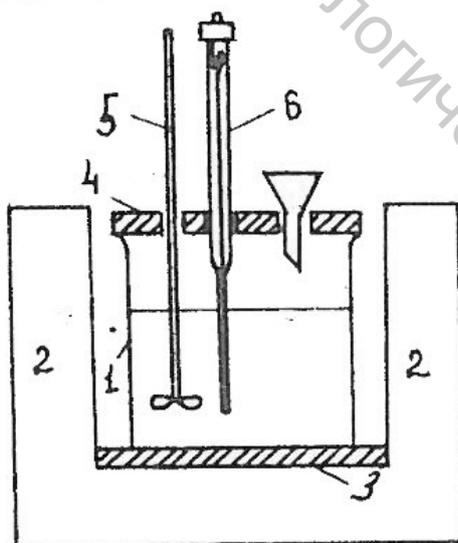


Рисунок 1.1 – Изотермический калориметр

Термометр Бекмана отличается наличием двух резервуаров с ртутью, связанных тонким измерительным капилляром. Нижний резервуар 1 термометра имеет большой объём, поэтому незначительное изменение температуры

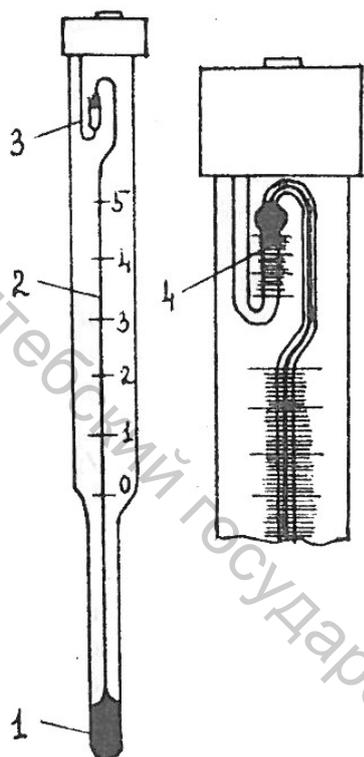


Рисунок 1.2 –
Метастатический
термометр Бекмана

вызывает значительное перемещение ртути по капилляру 2. Длина капилляра (шкала термометра) рассчитана на измерение разности температур не более пяти градусов. Цена деления шкалы термометра 0,01 град. Перед работой термометр должен быть «установлен» таким образом, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра. Для настройки его помещают в воду с комнатной температурой. Если выясняется, что уровень ртути находится значительно ниже деления 1–2 град., термометр переворачивает верхней частью вниз. Лёгким постукиванием по термометру добиваются, чтобы ртуть перетекла из большого резервуара по капилляру в запасной 3 и соединилась с ртутью запасного резервуара. Осторожно, чтобы резким толчком не разорвать ртуть в капилляре, переворачивают термометр в правильное положение и снова погружают его в воду, имеющую температуру предстоящего опыта. Ртуть должна перетекать из верхнего резервуара в нижний, основной. Шкала верхнего резервуара 4 приблизительно показывает, на какую температуру настроен термометр. После того как мениск ртути в верхнем резервуаре

перестанет перемещаться (через 5–10 мин), лёгким ударом термометра о руку разрывают столбик ртути в месте соединения капилляра с резервуаром. Незначительно нагревают нижний резервуар теплом ладони. В результате нагрева в месте соединения капилляра с верхним резервуаром появляется капелька ртути; лёгким постукиванием термометра о руку стряхивают эту капельку вниз. Снова помещают термометр в воду, имеющую температуру опыта, и наблюдают за установкой мениска ртути. При необходимости операции настройки повторяют, а именно, если уровень ртути окажется значительно выше делений 1–2 град., то часть ртути из нижнего резервуара переводят в верхний. Для этого нагревают нижний резервуар ладонью, появившуюся в месте соединения верхнего резервуара с капилляром капельку стряхивают вниз и т. д. Если ртуть в капилляре окажется значительно ниже делений 1–2 град., настройку термометра начинают с самого начала.

С термометром Бекмана следует обращаться очень осторожно. Настроенный термометр не должен находиться в горизонтальном положении. В процессе работы следить за тем, чтобы не нарушалась его настройка.

Опыт № 1. Определение теплоёмкости калориметрической системы.

Теплоёмкостью калориметрической системы называется количество теплоты, необходимое для нагревания её на один градус. В приближённых

измерениях её можно вычислить, зная, что теплоёмкость всей системы складывается из теплоёмкости калориметрической жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра. Теплоёмкость каждой части калориметра рассчитывают, умножая её удельную теплоёмкость на массу $C_i \cdot m_i$, а теплоёмкость системы $C_k = \sum C_i \cdot m_i$. Теплоёмкость погружённой в раствор нижней части термометра Бекмана C_t рассчитывают исходя из того, что равные объёмы ртути и стекла обладают примерно одинаковой теплоёмкостью, равной 1,92 Дж/мл*град. Объём погружённой части термометра определяют погружением термометра в мерный цилиндр с водой на ту же глубину, что и в калориметре. Изменение уровня воды в цилиндре равно объёму погружённой части термометра. Если во внутреннем стеклянном стакане находится 100 мл воды или разбавленного раствора (удельная теплоёмкость воды равна 4,184 Дж/г*град.), масса стакана, контактирующего с жидкостью, равна 37 г (уд. теплоёмкость стекла равна 0,79 Дж/г*град.), масса медной мешалки, погружённой в жидкость, равна 15 г (уд. теплоёмкость меди равна 0,389 Дж/г*град.), объём резервуара термометра, погружённого в жидкость, равен 4,2 мл, то теплоёмкость системы равна:

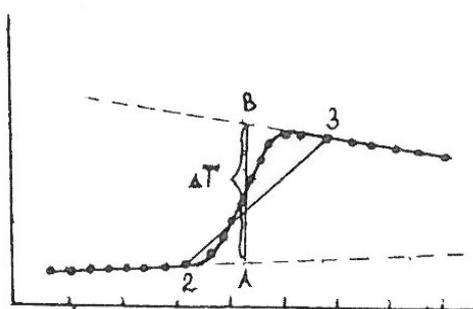
$$C_k = 100 \cdot 4,184 + 37 \cdot 0,79 + 15 \cdot 0,389 + 4,2 \cdot 1,92 = 461,6 \text{ Дж/град.}$$

Опыт № 2. Определение интегральной теплоты растворения безводной соли.

Во внутренний стакан калориметра наливают 100 мл дистиллированной воды, закрывают крышкой, вставляют термометр, включают мешалку и измеряют температуру воды в калориметре с точностью до 0,05 град. Затем через отверстие в крышке пересыпают тщательно измельчённую навеску сульфата меди в жидкость калориметра, а отверстие крышки закрывают пробкой. Включают секундомер и через каждую минуту снимают показания термометра, данные заносят в таблицу.

Таблица 1.1 – Показания термометра

Время, мин							
Показания термометра, град.							



Измерения заканчивают после установившегося (после быстрого изменения) равномерного хода температуры. По данным таблицы на миллиметровой бумаге строят график температура – время (рис. 1.3). Изменение температуры, соответствующее растворению соли, ΔT находят графически. Через точки начального и заключительного периодов проводят прямые линии (см. график), продолжая их на область среднего (главного)

калориметрическом опыте

периода. Соединяют прямой последнюю по времени т.2, лежащую на линии начального периода, с первой по времени точкой 3, лежащей на линии заключительного периода; отрезок 23 делят пополам. Через середину отрезка проводят прямую, параллельную оси ординат, до пересечения её с линиями, полученными экстраполяцией участков начальных и заключительных периодов. Отрезок АВ и является ΔT .

Молярную теплоту растворения рассчитывают по уравнению $(\Delta H_m)_1 = (\Delta h_1/m_1) * M_1$.

Опыт № 3. Определение теплоты растворения кристаллогидрата.

Во внутренний стакан калориметра помещают 100 мл дистиллированной воды и повторяют последовательность операций, описанную в опыте 2, только вместо безводной соли в жидкость внутреннего стакана калориметра помещают навеску кристаллогидрата $CuSO_4 * 5H_2O$. Количество теплоты рассчитывают по формуле: $\Delta h_2 = C_k * \Delta T_2$, а молярную теплоту растворения кристаллогидрата: $(\Delta H_m)_2 = \Delta h_2/m_2 * M_2$.

Тепловой эффект гидратообразования $(\Delta H_m)_3$, согласно закону Гесса рассчитывается как $(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2$. При расчёте учесть, что $(\Delta H_m)_1 < 0$, а $(\Delta H_m)_2 > 0$. Относительные ошибки в определении теплот растворения рассчитывают по формулам:

$$\Delta(\Delta H_m)_1 / (\Delta H_m)_1 = \Delta C_k / C_k + 2\Delta(\Delta T)_1 / \Delta T_1 + \Delta m_1 / m_1,$$

$$\Delta(\Delta H_m)_2 / (\Delta H_m)_2 = \Delta C_k / C_k + 2\Delta(\Delta T)_2 / \Delta T_2 + \Delta m_2 / m_2.$$

Абсолютные ошибки в определении теплот растворения:

$$\Delta(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_1 * \Delta(\Delta H_m)_1 / (\Delta H_m)_1; \quad \Delta(\Delta H_m)_2 = (\Delta H_m)_2 * \Delta(\Delta H_m)_2 / (\Delta H_m)_2.$$

Максимальная относительная ошибка в определении теплоты гидратообразования рассчитывается как:

$$\Delta(\Delta H_m)_3 / (\Delta H_m)_3 = ((\Delta H_m)_1 + \Delta(\Delta H_m)_1) / ((\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2 + \Delta(\Delta H_m)_2).$$

ЗАНЯТИЕ 3

Термодинамика химического равновесия

3.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Химическое равновесие.
2. Константа равновесия и способы её выражения.
3. Константа равновесия гетерогенных реакций.
4. Зависимость константы равновесия от температуры.
5. Уравнение изотермы химической реакции.
6. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры.
7. Химическое средство

3.2 Вопросы для самоконтроля

1. В каком случае реакция считается кинетически обратимой? Могут ли такие реакции быть термодинамически обратимыми?

2. Какое состояние является пределом протекания химически обратимых процессов? Почему оно устойчиво?

3. Перечислите основные признаки химического равновесия.

4. Чем химическое равновесие отличается от «кинетически заторможенного состояния».

5. Приведите термодинамические критерии равновесного состояния.

6. Выведите выражение для константы равновесия гомогенной реакции: $A(г)+2B(г) \leftrightarrow 2C(г)$, сформулируйте закон действующих масс применительно к химическому равновесию.

7. Для реакции, приведённой в п.6, запишите выражения константы равновесия всеми возможными способами.

8. Могут ли значения K_p , K_c , K_a совпадать, если да, то для каких реакций?

9. Может ли численное значение константы равновесия быть больше, меньше, равно единице, что это означает? Больше, меньше, равно нулю?

10. Правильно ли утверждение: «в выражении для константы равновесия гетерогенной реакции концентрации твёрдых (жидких) веществ не учитываются»?

11. Может ли в выражении для константы равновесия гомогенной реакции не фигурировать равновесная концентрация (активность) какого-либо из участвующих в ней веществ? Ответ подтвердите примером.

12. Как температура влияет на значение константы равновесия реакции? Приведите уравнение изобары химической реакции и дайте математический анализ его.

13. Что означает для состояния химического равновесия ΔG° больше, меньше, равно нулю и каким значениям константы равновесия это соответствует?

14. Как по величине ΔG° оценить степень смещения химического равновесия?

15. Приведите уравнение изотермы химической реакции, где и для каких целей его можно использовать?

16. Сформулируйте условия равновесия, используя понятие «химический потенциал».

17. В некоторых условиях способность веществ А и В взаимодействовать по обратимой реакции: $2A+B \leftrightarrow 2C$ характеризуется величиной ΔG° , равной -12 кДж, а в других условиях, равной 23 кДж. В каком случае константа равновесия реакции больше и во сколько раз, больше глубина протекания прямой реакции, система находится дальше от равновесного состояния?

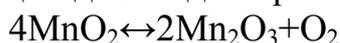
18. Для некоторой реакции $\Delta H^\circ = -12,2$ кДж, $\Delta S^\circ = -543,3$ кДж. Куда смещено равновесие в этой реакции? Какой из факторов способствует протеканию

реакции в прямом направлении? Как понижение температуры скажется на протекании этой реакции?

19. Рассчитать (используя значения стандартных термодинамических функций) изменение свободной энергии ΔG^0_{298} при спиртовом брожении:

$C_6H_{12}O_6(p-p) \leftrightarrow 2C_2H_5OH(p-p) + CO_2(g)$ и константу равновесия этой реакции в стандартных условиях. В каком преимущественно направлении пойдёт эта реакция при 298 К, если концентрация глюкозы и спирта равны соответственно 1,23 и 0,41 моль/л, а давление углекислого газа 0,03 атм.

20. При изучении диссоциации диоксида марганца:



установлено, что при 836 К давление кислорода равно 569, а при 791 К – 194 мм рт.ст., $\Delta H^0_{298} = 151,3$ кДж. Вывести аналитическим методом выражение $\lg K = A/T + B$ для данной реакции, рассчитать ΔH^0 и давление кислорода при 818 и 848 К.

21. Константы равновесия реакции: $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ при 700 °С $K_p = 0,195$, при 750 °С $K_p = 0,1175$. Найти тепловой эффект реакции.

22. Найти константу равновесия реакции: $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ при 400 К, если ΔG^0 для реакции: $C + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$ и $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ равны соответственно -146,3 и -394,3 кДж.

23. Найти значение теплового эффекта реакции: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, если известно, что константа равновесия этой реакции при 1100 К уменьшается примерно на 0,32 % на 1 градус. Оценить точность расчёта, если при 1100 К теплоты образования оксида углерода, водяного пара и диоксида углерода равны соответственно -112,5; -248,2; -395,6 кДж/моль.

24. Степень диссоциации X на оксид азота (IV) при 0 °С и 1 атм равна 11 %. Найти константу равновесия K_p этой реакции.

25. При какой температуре теоретический выход серного ангидрида по реакции: $SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow SO_3$ будет равен 90 %, если в исходном газе содержится 6 % оксида серы (IV) и 12 % кислорода и давление равно 1 атм? Для расчёта использовать приближённое уравнение:

$$\Delta G^0 = -94470 + 89,5 * T \text{ [Дж]}.$$

26. Для реакции: $SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow SO_3$ получено уравнение $\Delta G^0 = -88012,8 + 23,48 \ln T - 43,71 * 10^{-3} * T^2 + 13,42 * 10^{-6} * T^3 - 47,51 * T$. Определить выход оксида серы (VI) при взаимодействии стехиометрической смеси оксида серы (IV) и кислорода, если давление равно 1 атм и температура 700 К.

27. Для реакции: $BaSO_4(k) \leftrightarrow Ba^{2+}(p) + SO_4^{2-}(p)$ константа равновесия равна при 25 °С $4,16 * 10^{-7}$. Определить растворимость сульфата бария в воде при 25 °С. Для расчёта использовать значение γ_{\pm} , найденное по уравнению

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,0509 z^+ * z^- \sqrt{\mu}, \text{ где } z^+, z^- \text{ – заряды ионов; } \mu \text{ – ионная сила.}$$

28. Константа равновесия реакции образования водяного газа:

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ при 930 К равна 1. Смесь, состоящую из 20 % CO, 80 % H_2O , нагревают до 930 К. Определить состав смеси при равновесии.

29. При 25 °С для реакции $SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow SO_3$ константа равновесия

$K_p = 1,7 \cdot 10^{12}$. Рассчитать K_p и K_c при этой температуре для реакции:
 $2\text{SO}_3 \leftrightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

30. Железо и водяной пар реагируют по уравнению: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$. При 1000 К и общем давлении 1 атм парциальное давление водорода равно 489,5 мм.рт.ст. Найти значение константы равновесия.

31. Константа равновесия реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 930 К равна 1. В какую сторону преимущественно пойдёт реакция, если смесь названных газов при этой температуре имеет состав: 50 % CO , 5 % H_2O , 20 % CO_2 , 25 % H_2 .

32. K_p для реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2(\text{тв.}) \leftrightarrow 2\text{HI} + \text{S}(\text{тв.})$ равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ при 60 °С. Чему равна мольная доля HI в газовой фазе при 60 °С и давлении 1 атм?

ЗАНЯТИЕ 4

Термодинамика фазового равновесия

4.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Термодинамическое равновесие между фазами. Понятие: «фаза», «компонент», «степень свободы».

2. Правило фаз Гиббса.

3. Связь между теплотой фазового перехода, температурой и давлением. Вывод и интегрирование уравнения Клаузиуса-Клайперона.

4. Применение правила фаз к диаграмме состояния однокомпонентной системы.

4.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Сформулируйте термодинамические условия равновесия между фазами в однокомпонентной системе.

2. Дайте определения понятиям: «фаза», «компонент», «степень свободы».

3. Сформулируйте правило фаз Гиббса.

4. Примените правило фаз Гиббса (рассчитайте число степеней свободы) на кривых, характеризующих равновесия жидкость – газ, жидкость – твёрдое вещество, в тройной точке (использовать фазовую диаграмму воды).

5. Что такое «критическая температура»? Укажите её на фазовой диаграмме воды и определите её координаты.

6. Определите число степеней свободы для однофазных, двухфазных и трёхфазных однокомпонентных систем. Может ли число степеней свободы быть отрицательным?

7. Что последовательно происходит со льдом, если увеличивать температуру при постоянном давлении; уменьшать давление при постоянной температуре?

8. Почему, в отличие от большинства других веществ, повышение давления вызывает понижение температуры замерзания воды?

9. Можно ли воду «переохладить» и что это означает?

10. Что означает термин «система безвариантна»? Укажите точку на диаграмме состояния воды, соответствующую этому термину, определите координаты этой точки.

11. Оцените изменение энтальпии и энтропии (больше, меньше, равно нулю) в процессах испарения, сублимации, плавления, полиморфного превращения.

12. Какие величины связывают уравнение Клаузиуса-Клайперона для процессов испарения и сублимации, плавления и полиморфного превращения?

13. Дайте определение мольной теплоты испарения, мольной теплоты кристаллизации.

14. Почему чувствительность температур плавления к изменению внешнего давления мала?

15. Давление, оказываемое конькобежцем весом 33 кг на лёд, составляет около 1000 атм. Рассчитать понижение точки плавления льда при таком давлении. Мольная энтальпия плавления льда при 273 К и 1 атм равна 6,03 кДж/моль, мольные объёмы льда и воды равны 0,01963 и 0,01802 л соответственно.

16. Оцените изменение свободной энергии Гиббса и используйте это для прогнозирования направления следующих процессов: а) система находится в тройной точке воды, температура понижается при постоянном давлении; б) система в точке кривой твёрдое – жидкость для воды, давление повышается при постоянной температуре.

17. Согласно правилу Трутона, мольная энтропия испарения примерно одинакова и составляет около 88 Дж/моль*К для большинства жидкостей. Объяснить причину, почему вода является исключением из этого правила?

18. Рассчитать температуру кипения воды на вершине Эвереста (высота 8,84 км). Мольная теплота испарения воды 40,67 Дж/моль (указание: сначала рассчитайте атмосферное давление на вершине Эвереста по барометрической формуле).

19. Изменение температуры плавления дифениламина $(C_6H_5)_2NH$ при изменении давления в точке плавления (54 °С) примерно 0,027 град/атм. Найти мольную теплоту плавления (сопровождается увеличением объёма на 95,8 мл/кг).

20. Найти теплоту парообразования хлороформа при 16 °С (давление пара 125 мм.рт.ст.), если при этой температуре $\partial P/\partial T$ равно 5,88 мм/град; найденное значение сравнить с опытным, равным 275,9 Дж/г.

21. При исследовании давления пара над хлоридом ниобия (V) получены следующие данные:

Таблица 4.1 – Давление пара

t, °С	100	151	181	190,5	200,5	210,5	219,5
P, мм.рт.ст.	0,74	13,2	85,7	148,4	215,8	331,2	489,3

Построить график $\lg P-1/T$, найти энтальпию сублимации и температуру кипения хлорида ниобия (V).

22. Давление пара карбонила никеля при 0 и 13 °С равно соответственно 129 и 224 мм.рт.ст. Определить вид уравнения: $\lg P=-A/T+B$ и нормальную температуру кипения карбонида никеля.

23. Упругость пара воды при 99,5 °С $P_1=746,52$ мм.рт.ст., а при 100,5 °С – $P_2=733,69$ мм.рт.ст. Удельный объём насыщенного пара при 100 °С равен 1,658 л/г. Определить теплоту испарения при 100 °С (в л*атм/моль и Дж/моль), плотность жидкой воды принять равной 1 г/мл при 100 °С .

24. Температура плавления нафталина подчиняется следующей зависимости:

$t=79.8+0.0373*P+19*10^{-7}*P^2$ (P в атм, t в °С). Разность удельных объёмов в жидком и твёрдом состояниях $\Delta=0,146$ мл/г. Найти значение скрытой теплоты плавления нафталина при 50 атм.

25. Упругость пара йода имеет следующие значения:

Таблица 4.2 – Упругость пара

t, °С	137,05	150,7	160,9	169,05	176	182
P, мм.рт.ст.	200	300	400	500	600	700

Определить среднее значение скрытой теплоты парообразования, упругость пара при 154 °С , температуру кипения под давлением 624 мм.рт.ст.

26. Определить изменение температуры плавления льда при изменении давления на 1 атм, если при 0 °С удельные объёмы составляют для воды $V_B=1,0001$ мл/г, для льда $V_L=1,0908$ мл/г, теплота плавления льда $\Delta H^0=331,9$ Дж/г. Вычислить температуру плавления льда под давлением собственного пара (4,58 мм.рт.ст.).

27. Скрытая теплота плавления льда при 0 °С равна 334,4; скрытая теплота парообразования при той же температуре – 2524,7 Дж/г. Удельный объём насыщенного пара при 0 °С равен 205 л/г. Пренебрегая удельными объёмами жидкой воды и льда, найти разность упругостей пара воды и льда при +1 и -1 °С.

28. Теплота парообразования муравьиной кислоты при нормальной температуре кипения, равной 100,6 °С, равна 491,6 Дж/г, а теплота парообразования этилового спирта при нормальной температуре кипения, равной 78,3 °С , равна 816,4 Дж/г. Найти, на сколько отклоняются эти величины от правила Трутона (см.п. 17), и чем можно объяснить эти отклонения?

29. Давление пара фосгена при 9,91 °С равно 804,1, а при 1,35 °С равно 578,8 мм.рт.ст. Рассчитать теплоту парообразования и сравнить её с экспериментальным значением для интервала 2,7–140 °С , равным 241,2 Дж/г.

4.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Построение диаграммы плавкости двухкомнатных систем

Оборудование и реактивы: термометры, пробирки с навесками нафталина и фенола, водяная баня, секундомер.

У лаборанта получают 6 пронумерованных пробирок, закрытых пробками с термометрами, в которых находятся навески фенола и нафталина в соотношениях, указанных в таблице.

Таблица 4.3 – Значение температур кристаллизации

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6
Масса нафталина (А), г	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Масса фенола (В), г	5,0	4,0	3,0	3,0	1,0	0
Температура начала кристаллизации, °С						
Температура конца кристаллизации, °С						
Концентрация В, масс. %	100	80	60	40	20	0

Пробирку помещают на водяную баню, начинают нагревать. После того, как содержимое пробирки расплавится и немного перегреется, пробирку извлекают из водяной бани и через каждые 30 с записывают показания термометра. На основании полученных данных строят на миллиметровой бумаге кривую охлаждения в координатах температура – время (мин). Экспериментально полученная кривая охлаждения будет иметь вид, аналогичный приведённому на левой части рисунка 4.1. Наличие минимумов на кривой объясняется явлением переохлаждения. Жидкий расплав может охладиться ниже температуры плавления без выделения кристаллов. Как только начнётся образование первых кристаллических зародышей, выделяется теплота, и температура повысится. Поэтому за температуру начала (T_n) и конца (T_k) кристаллизации следует принимать не минимальные, а максимальные показания термометра (см. рис. 4.1).

Точки начала и конца кристаллизации для каждого состава записывают в таблицу. На основании полученных данных строят, как показано на рисунке 4.1, диаграмму плавкости.

На основании геометрической формы диаграммы состояния делают вывод о характере системы (изоморфная или неизоформная), о наличии или отсутствии химических соединений. Для указанных преподавателем точек на диаграмме состояния определяют число и характер существующих фаз, состав жидкой и твёрдой фазы, их количественное соотношение, число степеней свободы (вариантность) системы.

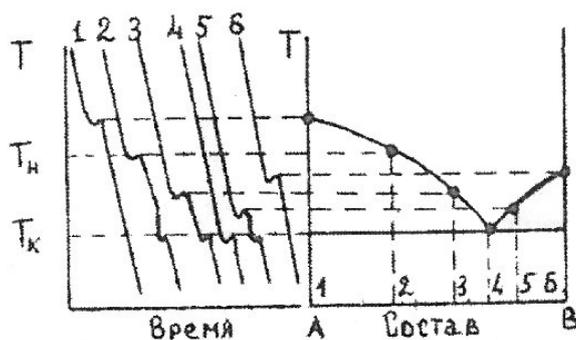


Рисунок 4.1 – Кривая охлаждения

ЗАНЯТИЕ 5 Химическая кинетика

5.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Основы формальной кинетики. Кинетические уравнения. Константа скорости.
2. Молекулярность и порядок реакции. Механизм мономолекулярных реакций. Протекание их по первому и второму порядкам. Способы определения порядка реакции.
3. Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные, сопряжённые. Лимитирующая стадия реакции.
4. Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных соударений. Энергия активации и её вычисление. Стерический фактор. Активный комплекс.
5. Особенности кинетики фотохимических реакций. Закон эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход.
6. Цепные реакции и особенности их кинетики. Простые и разветвлённые цепи. Возникновение и обрыв цепей. Радикалы.
7. Особенности кинетики гетерогенных процессов. Кинетика растворения и кристаллизации. Кинетика гетерогенных реакций.

5.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Что понимают под термином «скорость химической реакции», в каких единицах она выражается? Может ли скорость реакции быть отрицательной величиной?
2. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
3. Что называется порядком реакции по веществу и общим (полным) кинетическим порядком реакции?
4. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным?

5. Укажите размерности констант скоростей реакции нулевого, первого и второго порядков.

6. Что понимают под термином «молекулярность» реакции, почему она не превышает трёх?

7. Может ли молекулярность быть больше, меньше порядка реакции; для каких реакций молекулярность и порядок всегда совпадают?

8. Что означает термин «период полураспада (полупревращения)», для каких реакций период полураспада не зависит от концентрации исходного вещества?

9. Какие способы определения порядка реакции относятся к группе интегральных методов, дифференциальных методов?

10. В каком случае реакции кинетически обратимы, могут ли такие реакции быть термодинамически обратимыми?

11. Как записать выражение для скорости обратимой реакции: $A=2B$; $A+B=2C$; $A+2B=2C$?

12. Получите и проанализируйте кинетическое уравнение для параллельной необратимой реакции:



13. Какие реакции называются последовательными? Запишите дифференциальные уравнения скорости накопления промежуточного и конечного вещества в последовательных реакциях: $A \longrightarrow B+C$; $B \longrightarrow D$.

14. Какие реакции называются сопряжёнными? Приведите примеры.

15. В чём состоит принцип лимитирующей стадии?

16. С помощью уравнения Аррениуса покажите, что температурный коэффициент элементарной реакции всегда больше единицы.

17. Какая форма уравнения Аррениуса (дифференциальная или интегральная) носит более общий характер?

18. Каков физический смысл энергии активации?

19. Можно ли энергию активации рассчитать теоретически или оценить опытным путём?

20. Поясните термины «активная молекула», «активный комплекс».

21. Какая связь между скоростью реакции и числом активных столкновений? Что такое стерический фактор?

22. От каких факторов, согласно теории активированного комплекса, зависит стерический фактор?

23. Что понимают под термином «квантовый выход», для каких реакций он применим? Может ли квантовый выход быть больше, меньше, равен единице; меньше, равен нулю?

24. К какой стадии фотохимической реакции применим закон фотохимической эквивалентности?

25. Как экспериментально определить квантовый выход реакции?

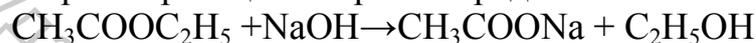
26. Что понимают под терминами «зарождение», «продолжение», «обрыв цепей»? Приведите примеры этих стадий цепной реакции.

27. Какова связь длины цепи со звеном цепи, длины цепи с вероятностью продолжения цепи?

28. Как будет выглядеть выражение для скорости цепной реакции в случаях линейного и квадратичного обрыва цепей? Какими уравнениями определяется в этих случаях эффективная (определяемая опытным путём) энергия активации?

29. Вещество А смешано с В и С в равных концентрациях ($C_0=1$ моль/л). Через 1000 с осталось 50 % А. Сколько вещества А останется через 2000 с, если реакция имеет нулевой, первый, второй порядок?

30. Константа скорости реакции второго порядка:



равна 5,4 л/моль*с. Сколько эфира прореагирует за 10 мин при $a=v=0,02$ моль/л? Какова должна быть исходная концентрация эфира, чтобы за это же время прореагировало 98 % эфира?

31. Период полураспада радиоактивного углерода-14, протекающего по кинетическому уравнению реакции первого порядка, составляет около 5720 лет. Рассчитать константу скорости реакции: $^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + e$.

32. Реакция превращения вещества А и В является мономолекулярной обратимой реакцией первого порядка. Уменьшение концентрации вещества со временем:

Таблица 5.1 – Данные для задания 32

t, мин	0	10	30	50	90	∞
$x \cdot 10^3$, моль/л	0,0	3,5	8,5	12	15	17

Определить константы скорости прямой и обратимой реакции и константу равновесия, если в начальный момент времени концентрация вещества А в растворе 0,05 моль/л.

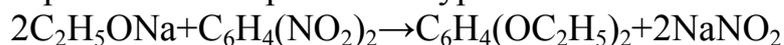
33. Время разложения PH_3 и N_2O на 50 % при различных исходных давлениях приведено ниже.

Таблица 5.2 – Время разложения PH_3 и N_2O

Начальное давление PH_3 , мм.рт.ст.	τ 1/2, с	Начальное давление N_2O , мм.рт.ст.	τ 1/2, с
139	84	79	470
52,5	83	37,5	860

Определить порядок обеих реакций.

34. Реакция взаимодействия этила натрия с пара-нитробензолом в спиртовом растворе протекает необратимо по уравнению:



и описывается уравнением реакции второго порядка. При равных начальных концентрациях реагирующих веществ (0,01 моль/л) константа скорости равна 3,8 л/моль*с. Вычислить время превращения исходных веществ на 10 %, если их концентрации увеличились до 0,1 моль/л.

35. Для реакции разложения некоторого вещества в парах (концентрация в моль/л, время в с) константа скорости реакции при 460 °С равна 0,035, а при 518 °С равна 0,043. Найти температурный коэффициент скорости, энергию активации и константу скорости при 486 °С.

36. Константы скорости реакции разложения органической кислоты в водном растворе имеют следующие значения:

Таблица 5.3 – Данные для задания 36

T, К	273,2	293,2	313,2	333,2
k*10 ⁵ , мин ⁻¹	2,46	47,5	576	5480

Определить энергию активации, k₀ в уравнении Аррениуса, период полураспада для этой реакции при 273,2 К, если она является реакцией первого порядка.

37. Перегруппировка кумилпербензоата в метаноле описывается уравнением реакции первого порядка. Энергия активации этого процесса равна 86,5 кДж/моль. Определить энтропию активации этого процесса, если константа скорости равна 48,5*10⁻⁵ с⁻¹ при 25 °С (трансмиссионный коэффициент принять равным единице). Чему равна энергия Гиббса активации этого процесса?

38. Для гидролиза сульфамидной кислоты константа скорости равна 1,16*10³ л/моль*с при 90 °С, энергия активации – 127,6 кДж/моль. Определить энтальпию и энтропию активации.

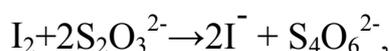
5.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

Определение константы скорости окисления иодистого водорода пероксидом водорода

Оборудование и реактивы: секундомер, коническая колба, бюретка, мерный цилиндр, термометр, пипетки, 0,4 % р-р KI, IM р-р H₂SO₄, 0,05 M Na₂S₂O₃; 0.025M H₂O₂; 0,5 % р-р крахмала; IM р-р молибдата аммония.

Окисление йодид-аниона в кислой среде пероксидом водорода протекает согласно уравнению реакции: $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Если реакцию проводить в присутствии тиосульфата натрия, то образующийся йод быстро восстанавливается тиосульфат-анионом:



в результате чего первая реакция будет протекать при постоянной концентрации ионов йода. Кроме того, при наличии в растворе избытка кислоты концентрация ионов водорода также будет практически постоянной. Таким образом, в данных условиях реакция протекает как реакция первого порядка, для которой можно записать кинетическое уравнение в виде:

$$\omega = -\partial[\text{H}_2\text{O}_2]/\partial t = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Для определения константы скорости к исследуемой реакции в коническую колбу наливают 50 мл 0,4%-ного раствора йодида калия и 5 мл 1М серной кислоты. Бюретку заполняют 0,05М р-ром тиосульфата натрия. Из бюретки в колбу спускают 1 мл раствора и туда же добавляют 5 капель раствора крахмала. В мерный цилиндр наливают 5 мл 0,02М пероксида водорода и быстро выливают его в колбу. В этот момент включают секундомер.

Наблюдают за раствором в колбе и в момент появления голубой окраски снимают и записывают показания секундомера. Быстро добавляют из бюретки в колбу ещё 1 мл раствора тиосульфата натрия, перемешивают, включают секундомер и определяют время следующего момента появления голубой окраски. Эту операцию повторяют пять раз.

Затем в колбу добавляют несколько капель 0,05М раствора молибдата аммония (катализатор) и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки до исчезновения голубой окраски. Записывают общий объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на проведение опыта (v). Количество тиосульфата натрия, содержащееся в этом объёме, эквивалентно общему количеству пероксида водорода, взятого для проведения опыта.

Реакция окисления йодид-анионов в начальный момент времени (t_0) протекала при концентрации пероксида водорода, пропорциональной объёму тиосульфата натрия (v), затраченному на проведение опыта. К моменту времени t_1 прореагировало количество пероксида, эквивалентное содержанию тиосульфата натрия в 1 мл раствора, а оставшаяся концентрация пероксида пропорциональна (v-1). В последующие моменты появления окраски раствора концентрация пероксида водорода пропорциональна (v-п), где п – количество раствора тиосульфата, добавленного к соответствующему моменту. Полученные экспериментальные данные заносят в таблицу.

Таблица 5.4 – Протокол проведения эксперимента

Отсчёты времени	Время от начала опыта, t, с	(v-п), мл	lg(v-п)	2,303/t	k,
0					
1					
2					
...					

Кинетическое уравнение реакции первого порядка для нашего эксперимента имеет вид: $k = (2,303/t) [\lg v - \lg(v-p)]$.

Значения k рассчитывают для моментов времени t_1 , t_2 и т. д., и результаты заносят в таблицу. Затем находят среднюю величину константы скорости, соответствующую температуре опыта и рассчитывают среднюю квадратичную ошибку опыта по формуле: $\sigma = \pm \sqrt{\sum(k-k_i)^2/(n-1)}$.

ЗАНЯТИЕ 6

Катализ

6.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Общие свойства катализаторов, их специфичность. Влияние катализатора на энергию активации. Ингибиторы.
2. Теория гомогенного катализа. Роль промежуточных продуктов. Изменение энергии при гомогенном катализе. Автокатализ.
3. Стадии гетерогенного катализа. Роль физической и химической адсорбции, структуры поверхности катализатора в гетерогенном катализе. Изменение энергии при гетерогенном катализе.
4. Основы теории гетерогенного катализа А. А. Баландина и теории ансамблей Н. И. Кобозева.
5. Промоторы. Отравление катализаторов. Катализаторы нанесённые.

6.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Что понимают под терминами: «катализатор», «ингибитор», «положительный (отрицательный) катализ»?
2. Будут ли изменяться под действием катализатора: а) константа скорости реакции, б) скорость реакции, в) константа химического равновесия, если реакция обратима, г) энергия активации, д) время достижения системой состояния химического равновесия, е) выход продуктов реакции, ж) состав продуктов реакции?
3. Что понимают под термином «специфичность катализатора»? приведите пример.
4. Приведите энергетическую диаграмму гомогенной каталитической реакции:
$$A + K \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AK \xrightarrow{k_2} B + K, \quad K - \text{катализатор}, \quad k_2 \gg k_1 \gg k_{-1}.$$
 Как называют АК?
5. Выведите и проанализируйте кинитическое уравнение гомогенной каталитической реакции, схема которой приведена в задании 4.
6. Приведите графическую зависимость скорости реакции, схема которой приведена в задании 4, от концентрации субстрата (А).
7. Может ли кажущаяся энергия активации каталитической реакции быть меньше нуля?

8. Приведите график изменения концентрации продукта со временем для автокаталитической реакции. Как изменяется скорость таких реакций со временем?

9. Есть ли, на ваш взгляд, принципиальные различия между гомо- и гетерогенным катализом?

10. Способны ли катализаторы изменить энтропию активации химической реакции и если да, то в чём причина этого?

11. Какие системы играют роль промежуточных активных форм в гетерогенном катализе? Какова роль адсорбции и десорбции в гетерогенном катализе? Какова роль хемосорбции в гетерогенном катализе?

12. Какая стадия может быть лимитирующей в гетерогенно-каталитическом синтезе аммиака из простых веществ?

13. Какие главные факторы определяют эффективность гетерогенных катализаторов?

14. Чем просмотр отличается от катализатора?

15. С какой целью в гетерогенном катализе катализаторы наносят на носитель (трегер)? Может ли носитель играть роль промотора?

16. Какие вещества могут играть роль каталитических ядов в гетерогенном катализе? Приведите примеры.

17. Как и почему старение катализатора влияет на его активность?

18. Что понимают под термином «мальтиплет»?

19. Сформулируйте основные положения теории гетерогенного катализа А.А.Баландина?

20. В чём смысл принципа энергетического соответствия в теории А. А. Баландина?

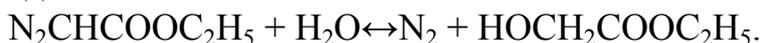
21. Что является носителем каталитической активности в теории ансамблей?

22. Из скольких частиц может состоять активный ансамбль?

23. Может ли происходить перемещение частиц катализатора внутри области миграции, между областями миграции?

24. В чём преимущества теории ансамблей по сравнению с теорией мультиплетной, адсорбционной теорией гетерогенного катализа?

25. Реакция гидролиза диазоуксусного эфира катализируется ионами водорода:



Константа скорости этой реакции изменяется с концентрацией ионов водорода следующим образом:

Таблица 6.1 – Константа скорости реакций

$[\text{H}_2\text{O}] \cdot 10^3$, моль/л	0,46	0,87	1,58	3,23
$k \cdot 10^2$, л/моль*с	1,68	3,2	5,78	12,18

Определить константу катализа.

26. Мутация глюкозы катализируется кислотой и имеет первый порядок по глюкозе. Получена следующая зависимость константы скорости этой каталитической реакции от концентрации хлорной кислоты (катализатор):

Таблица 6.2 – Константа скорости реакций

[HClO ₄], моль/л	0,0010	0,0046	0,0199	0,03
k*10 ⁴ , мин ⁻¹	1,25	1,38	1,53	2,15

Найти константу скорости некаталитической реакции.

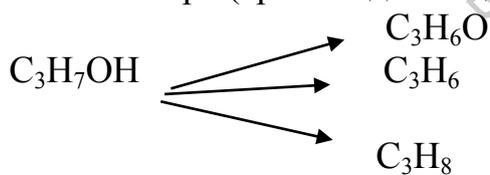
27. Для гидролиза N-глутарил-L-фенилаланин-p-нитроанилида в присутствии фермента α-химотрипсина получены следующие данные:

Таблица 6.3 – Константа скорости реакций

[S]*10 ⁴ , моль/л	2,5	5,0	10,0	15,0
10 ⁶ *ω ₀ , моль/л*мин	2,2	3,8	5,9	7,1

где S – гидролизуемый субстрат. Предполагая, что кинетика описывается уравнением Михаэлиса-Ментен, построить график в координатах 1/ω₀-1/[S] и определить ω_m, k_m и k₂.

28. Реакция разложения изопропилового спирта протекает в присутствии катализатора (триоксида ванадия) при 588 К по схеме:



Концентрации веществ, измеренные через 4,3 с после начала опыта, следующие: C(c₃h₇он)=27.4; x₁=C(c₃h₆о)=7.5; x₂=C(c₃h₆)=8.1; x₃=C(c₃h₈) = 1.7 моль/л. Определить константу скорости каждой реакции, если в начальный момент времени в системе присутствовал только изопропиловый спирт.

29. Реакция мутаротации глюкозы имеет первый порядок по глюкозе и катализируется кислотами (А) и основаниями (В). Константу скорости первого порядка можно выразить уравнением:

$$k=k_0+k_{H^+}*[H^+]+k_A*[A]+k_B*[B],$$

где k₀ – константа скорости первого порядка для этой реакции в отсутствие кислот и оснований. При 18 °С для среды, содержащей 0,02 моль/л ацетата натрия и различные концентрации уксусной кислоты, получены следующие результаты:

Таблица 6.4 – Константа скорости реакций

[CH ₃ COOH], моль/л	0,020	0,105	0,199
k*10 ⁴ , мин ⁻¹	1,36	1,40	1,46

Рассчитать k_A и k₀ + k_B[B]. Член, содержащий k_{H⁺}, принять равным нулю.

30. Мутаротация глюкозы катализируется кислотами и основаниями и имеет первый порядок по концентрации глюкозы. Если в качестве катализатора используется хлорная кислота, то концентрацию ионов водорода можно считать равной концентрации кислоты, а влияние перхлорат-аниона не учитывать, так

как он является очень слабым основанием. При 18 °С получены следующие данные:

Таблица 6.5 – Константа скорости реакций

[HClO ₄], моль/л	0,0010	0,0048	0,0099	0,0192	0,0300	0,0400
k*10 ⁴ , мин ⁻¹	1,25	1,38	1,53	1,60	2,15	2,59

Рассчитать константы скорости в уравнении $k=k_0 + kH^+*[H^+]$.

6.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

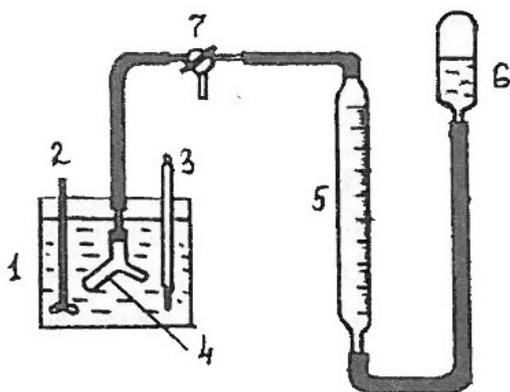
Изучение кинетики гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода

Оборудование и реактивы: установка для волнометрического изучения кинетики разложения пероксида водорода, секундомер, пипетки, 0,2 М р-р пероксида водорода, растворы хлорида железа (III) 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 М.

Пероксид водорода склонен к самопроизвольному разложению на воду и кислород: $H_2O_2 = H_2O + 1/2 O_2$; $\Delta H_{298}^0 = -98.5$ кДж/моль. Нагревание, свет, присутствие катализатора сильно ускоряет процесс разложения пероксида водорода. При разложении гидропероксида водорода в присутствии ферментов, солей металлов переменной валентности имеет место гомогенный катализ.

В настоящей работе необходимо изучить влияние концентрации катализатора (хлорид железа (III)) на скорость разложения пероксида водорода. В рекомендуемых для выполнения работы условиях разложение пероксида водорода до большой глубины превращения хорошо описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Скорость каталитического разложения пероксида водорода в настоящей



работе измеряется волнометрически, по скорости накопления образующегося в ходе процесса кислорода. Для проведения опытов используется установка, схема которой приведена на рисунке 6.1.

В реакционный сосуд 4, представляющий собой пробирку с двумя боковыми отростками, помещают раствор катализатора определённой концентрации (по 5 мл), не смешивая жидкости, подсоединяют сосуд к системе, помещают его в термостат 1 и выдерживают 5–10 мин для того, чтобы растворы реагирующих

веществ приняли температуру термостатирующей жидкости. Поворачивают кран 7 так, чтобы система сообщалась с атмосферой, поднимают уравнительную склянку 6 до нулевого деления бюретки 5, и, когда уровни жидкости сравняются, поворотом крана 7 отключают сообщение с атмосферой. Затем смешивают растворы пероксида водорода и катализатора, переливая несколько раз из одного отростка в другой содержимое реакционного сосуда. Одновременно включают секундомер и этот момент принимают за начало реакции. В ходе реакции следят за изменением уровня жидкости в бюретке, отмечая его положение через определённые промежутки времени t (через 1–2 мин). Перед каждым измерением объёма V_t уравнивают уровни жидкости в газовой бюретке и уравнительной склянке, чтобы отсчёты измерений проводить всегда при одном давлении (атмосферном).

Реакцию проводят до полного разложения взятого пероксида водорода. Этому отвечают постоянный, не изменяющийся во времени объём выделившегося кислорода V_∞ . Данные эксперимента заносят в таблицу.

$$T = ^\circ\text{C}, P = \text{кПа}, C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = \text{моль/л}, C_{\text{кат}}^0 = \text{моль/л}, V_\infty = \text{мл}.$$

Таблица 6.6 – Протокол эксперимента

№	t , мин	V_t , мл	$\lg V_\infty / (V_\infty - V_t)$	$k_{\text{эфф}}$, мин ⁻¹

По результатам таблицы строят график зависимости $\lg V_\infty / (V_\infty - V_t)$ от t (мин) и по тангенсу угла наклона рассчитывают эффективную константу скорости каталитического разложения пероксида водорода, $k_{\text{эфф}} = 2,303 \cdot \text{tg} \alpha$. Аналогично проводят эксперимент и обрабатывают полученные результаты со следующей концентрацией катализатора. Строят график зависимости эффективной константы скорости от концентрации катализатора $C_{\text{кат}}^0$ и графически определяют $k_{\text{некат}}$ и $k_{\text{кат}}$, исходя из того, что $k_{\text{эфф}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}} \cdot C_{\text{кат}}^0$.

ЗАНЯТИЕ 7

Растворы

7.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Давление пара над растворами. Закон Рауля. Идеальные растворы. Активность, коэффициент активности.
2. Растворы газов в жидкостях. Влияние концентрации электролитов на растворимость газов. Закон Генри.
3. Растворы жидкость – жидкость. Ограниченная взаимная растворимость.
4. Давление пара над растворами жидкость – жидкость. Отклонения от закона Рауля. Первый закон Коновалова. Диаграммы давления пара – состав, температура кипения – состав.

5. Перегонка, ректификация. Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси.

6. Давление пара над системой из взаимно нерастворимых жидкостей. Принцип перегонки с водяным паром.

7. Равновесие кристаллы – жидкость. Физико-химический анализ. Термический анализ, кривые охлаждения.

8. Диаграммы растворимости двухкомпонентных систем. Диаграммы систем с простой эвтектикой, с образованием устойчивых соединений, с неограниченной растворимостью компонентов.

9. Трёхкомпонентные системы и графическое выражение их состава.

10. Распределение третьего компонента между двумя жидкими фазами. Коэффициент распределения. Уравнение Нернста-Шилова. Принцип экстракции из растворов.

7.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Какой пар называется насыщенным?

2. От чего зависит относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества?

3. Может ли давление насыщенного пара растворителя над раствором быть больше, чем над растворителем в тех же условиях?

4. Для каких систем выполним закон Рауля?

5. Какие реальные системы близки к идеальным растворам?

6. Почему в скороварке (кастрюля с герметически закрываемой крышкой, в которой при нагревании возникает повышенное давление) время приготовления пищи сокращается?

7. Может ли активность быть больше, меньше, равна концентрации; коэффициент активности быть больше, меньше, равен единице?

8. Какие факторы, практически не влияющие на растворимость твёрдых веществ, влияют на растворимость газов жидкости?

9. Что вы будете наблюдать при добавлении в газированную минеральную воду кристаллической поваренной соли? Объясните наблюдаемое явление.

10. Можно ли закон Генри применить к растворимости воздуха в крови?

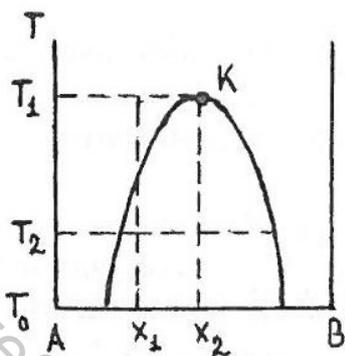
11. Какие случаи растворимости могут наблюдаться при смешении двух жидкостей? Приведите примеры.

12. Какой из факторов (энтальпийный или энтропийный) способствует взаимной растворимости жидкостей?

13. Какие системы характеризуются положительным отклонением от закона Рауля, а какие – отрицательным? Приведите примеры.

14. Для диаграммы состояния: состав – температура расслоения разберите понятия: фигуративная точка, сопряжённые точки, ноды, критическая точка (верхняя и нижняя), критическая температура (верхняя и нижняя).

15. Сформулируйте и поясните на примере правило Алексева.



I оомогенизация

16. Опишите фазовые превращения при охлаждении раствора состава x_1 и x_2 от T_1 до T_2 . Каков состав фаз и массовые соотношения фаз будут в обоих случаях при достижении T_2 (рис. 7.1)?

17. Сколько г вещества В надо добавить к 100 г смеси состава x_1 при постоянной температуре T_2 для её гомогенизации (рис. 7.1)?

18. Чем отличаются механизмы гомогенизации систем состава x_1 и x_2 при повышении их температуры (рис. 7.1)?

19. Какой вид будет иметь диаграмма состав – температура расслоения при дальнейшем понижении температуры ниже T_0 ; рассмотрите случай с нижней критической температурой и без неё (рис. 7.1).

20. Сформулируйте первый закон Коновалова.

21. Почему максимуму на кривой давление пара-состав соответствует минимум на кривой температура кипения – состав?

22. Что такое азеотропная смесь?

23. Какие виды разгонки жидких смесей вы знаете; на чём они основаны?

24. Сформулируйте второй закон Коновалова.

25. Можно ли азеотропную смесь путём перегонки разделить на компоненты?

26. Покажите на примере применимость правила рычага к диаграмме температура кипения – состав жидкости и состав насыщенного пара.

27. В каком месте должен находиться резервуар термометра при определении температуры кипения смеси?

28. Какие причины могут привести к искажению диаграммы температура кипения – состав?

29. Какова должна быть концентрация (массовая доля) водного раствора глицерина, чтобы упругость пара этого раствора была равна таковой для раствора, содержащего 8,49 г NaNO_3 в 1000 воды? Кажущаяся степень диссоциации нитрата натрия равна 64,9 %.

30. 100 г эфира ($M=74$) содержат 10 г нелетучего вещества, давление пара этого раствора равно 429 мм.рт.ст. Давление пара чистого эфира при той же температуре равно 442,2 мм.рт.ст. Найти молекулярную массу растворённого вещества.

31. В 100 г воды растворено 68,4 г сахара ($M=342$). Чему равно давление пара этого раствора при 373 К? Чему равна его температура кипения, если скрытая теплота испарения воды при температуре кипения равна 2,253 кДж/г?

32. Вычислить при 100 °С давление насыщенного пара 1%-ных водных растворов мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, тростникового сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, хлорида натрия, приняв, что первые два вещества имеют нормальную молекулярную массу, а кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 1.

33. При 298 К давление водяного пара равно 23,76 мм.рт.ст., а давление морской воды 22,98 мм.рт.ст. Полагая, что морская вода содержит только хлорид натрия, оценить концентрацию соли.

34. Температура кристаллизации эвтектической смеси нафталина с бензолом равна 269,6 К. Считая эту систему идеальным раствором, найти энтальпию плавления нафталина, если температуры плавления нафталина и бензола равны соответственно 353,2 и 278,6 К, а энтальпия плавления бензола равна 9,823 кДж/моль.

35. Растворимость метана в ксилоле при -20°C и давлении 50 мм.рт.ст. равна 0,05 объёма (н.у.) на 1 объёма растворителя. Определить растворимость (в тех же единицах) при -20°C и 700 мм.рт.ст. и сравнить с опытным значением $=0,68$.

36. Температура кипения чистого сероуглерода равна $46,20^{\circ}\text{C}$. Раствор, содержащий 0,2096 г серы в 17,79 г сероуглерода, кипит при $46,307^{\circ}\text{C}$, а раствор, содержащий 0,2170 г серы в 19,18 г сероуглерода, – при $46,304^{\circ}\text{C}$. Эбулиоскопическая постоянная сероуглерода равна $2,37^{\circ}\text{C}$. Сколько атомов содержится в молекуле серы, растворённой в сероуглероде?

37. Взаимная растворимость фенола и воды выражается следующими данными:

Таблица 7.1 – Взаимная растворимость фенола и воды

$t, ^{\circ}\text{C}$	20	30	40	50	55	60	65
A	8,2	8,75	9,6	11,8	13,8	16,8	23,9
B	72,1	69,9	66,8	62,6	59,2	55,1	45,8

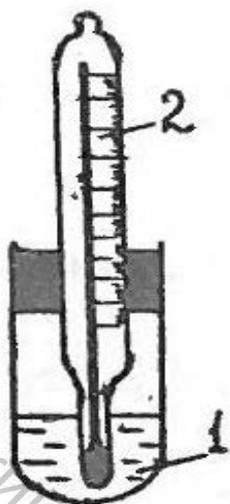
где A и B – мас. % фенола в насыщенных растворах, богатых водой и фенолом. Построить график температура – состав и, пользуясь правилом Алексева, определить состав в критической точке растворимости, если критическая температура равна 67°C .

7.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

Определение молекулярной массы бензойной кислоты криометрическим методом

Оборудование и реактивы: приборы для определения температуры кристаллизации, нагреватель, навески бензойной кислоты и камфоры, глицериновая баня.

Определяют температуру кристаллизации растворителя-камфоры. Для этого прибор с камфорой помещают в глицериновую баню и нагревают с помощью нагревателя до полного расплавления камфоры (160°C). Глицериновую баню вместе с прибором осторожно снимают с нагревателя, ставят на асбест и отмечают по термометру температуру появления первых



кристаллов. Определение повторяют три раза и берут среднее значение температуры, которое и будет температурой кристаллизации камфоры t_0 .

Аналогично определяют температуру кристаллизации трёх растворов бензойной кислоты в камфоре разной концентрации. Данные заносят в таблицу. По полученным результатам рассчитывают молекулярную массу бензойной кислоты. Криоскопическая константа камфоры K равна 40°C .

Таблица 7.2 – Протокол эксперимента

Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$		$\Delta t = t^0 - t$	Масса, г		Молекулярная масса бензойной кислоты
растворитель, (t^0)	раствор, (t)		камфоры(в)	бензойной кислоты(а)	

Молекулярную массу бензойной кислоты рассчитывают по формуле

$$M = (K \cdot a \cdot 1000) / (\Delta t \cdot v).$$

По результатам эксперимента рассчитывают среднюю молекулярную массу бензойной кислоты и ошибку опыта.

ЗАНЯТИЕ 8

Растворы электролитов

8.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса и её недостатки.
2. Основные положения теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности. Ионная сила. Зависимость коэффициента активности от ионной силы.
3. Удельная и эквивалентная электрические проводимости, их зависимость от концентрации.
4. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении. Подвижность ионов. Закон независимого движения ионов.
5. Практическое использование электрической проводимости.

8.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. В чём основные недостатки теории электролитической диссоциации Аррениуса? Какая теория их частично устраняет?

2. В чём заключается метод активности?

3. Назовите основные причины отличия коэффициента активности (в большую или меньшую стороны) от единицы.

4. Как рассчитывается ионная сила раствора? Сформулируйте правило ионной силы Льюиса-Рендалла.

5. Сформулируйте основные положения теории Дебая-Гюккеля.

6. Как связаны между собой коэффициент активности электролитов и ионная сила раствора?

7. Будут ли отличаться средние коэффициенты активности в водных растворах: а) KCl и NaCl, б) KCl и BaCl₂, в) BaCl₂ и BaSO₄, если растворы одинаковой ионной силы; одинаковой молярной концентрации?

8. Будут ли отличаться средние коэффициенты активности хлорида калия в водном растворе и растворе метилового спирта, если концентрация соли в обоих случаях одинакова?

9. Для какого электролита K₃PO₄, K₂SO₄, KCl ионная сила раствора больше при одинаковых молярных концентрациях?

10. Что означает термин «удельная электропроводность»; какова размерность этой величины?

11. Изобразите на одном графике, соблюдая масштаб, зависимость удельной электропроводности для растворов электролитов: KOH, HCl, KCl, CH₃COOH от концентрации. Изменится ли ход зависимости, если концентрацию заменить разбавлением?

12. Что означает термин «эквивалентная электропроводность»? Какова размерность этой величины?

13. Каково соотношение между удельной и эквивалентной электропроводностями?

14. Нарисуйте на одном графике, соблюдая масштаб, зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для растворов следующих электролитов: KOH, HCl, KCl, CH₃COOH.

15. Что означает термин «абсолютная скорость движения ионов»? Какова размерность этой величины?

16. Изменится ли удельная электропроводность с увеличением температуры? Почему?

17. Какова причина аномальной подвижности ионов H₃O⁺?

18. Каково соотношение между абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью? Сформулируйте закон независимого движения ионов (закон Кольрауша).

19. Перечислите основные критерии, с помощью которых раньше проводили классификацию электролитов на «слабые» и «сильные». Является ли эта классификация абсолютной?

20. Как зависит эквивалентная электропроводность растворов «слабых» электролитов от концентрации?

21. Укажите особенности прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

22. Объясните ход кондуктограммы при титровании: а) сильной кислоты щёлочью, б) слабой кислоты слабым основанием, в) смеси слабой и сильной кислот щёлочью.

23. Приведите и объясните кондуктограмму при титровании раствора нитрата серебра раствором соляной кислоты.

24. Что является индикатором в кондуктометрическом титровании?

25. Что понимают под константой кондуктометрической ячейки и как она определяется?

26. Что понимают под константой кондуктометрической ячейки и как она определяется?

27. Приведите кондуктограмму титрования ортофосфорной кислоты раствором щёлочи.

28. В чём преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с обычным (например, кислотно-основным)?

29. Рассчитать ионную силу 0,02М раствора сульфата железа (III).

30. Рассчитать ионную силу и средний коэффициент активности для следующих растворов при 298 К: а) 0,1 М NaCl, б) 0,01 М CaCl₂, в) 0,1 М K₄[Fe(CN)₆].

31. Средний коэффициент активности в растворе 0,01М серной кислоты равен 0,544. Рассчитать среднюю активность ионов.

32. Средний коэффициент активности в растворе, если к 0,1 н. KBr добавлен 0,1 н. CaCl₂ (при $\mu=0,1$ и $0,25$ коэффициенты активности равны 0,78 и 0,68 соответственно).

33. Как изменится растворимость (S) AgBrO₃ в 0,02 М водном растворе нитрата серебра по сравнению с его растворимостью в чистой воде (S=0,0081 моль/л)? Средний коэффициент активности исходного электролита равен 0,860.

34. Для 0,1 н. раствора KCl при 25 °С удельная электропроводность 0,01288 ом⁻¹*см⁻¹, минимальная сила тока наблюдается при R=20 Ом, l₁=25,9 см, l₂=24,1 см. Найти константу сосуда.

35. При определении подвижности ионов водорода методом движущейся границы установлено, что при напряжении 15 в и расстоянии между электродами 10 см, граница переместилась на 3 см за 10 мин 13 с. Определить абсолютную скорость и подвижность ионов водорода.

36. Параллельные электроды, имеющие поверхность в 5 см² и находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 н. раствор уксусной кислоты при 18 °С. При разности потенциалов 70 в через раствор проходит ток 0,005 А. Определить удельную и эквивалентную электропроводности.

37. Насыщенный раствор хлорида серебра, помещённый в сосуд для измерения электропроводности, постоянная которого равна 0,1802 см⁻¹, имеет сопротивление 67953 Ом при 26 °С. В том же сосуде сопротивление воды равно

212180 Ом. Предполагая, что соль полностью диссоциирована в насыщенном водном растворе, вычислить её растворимость (в моль/л) при 25 °С. Ионные электропроводности (подвижности) ионов серебра и хлора при бесконечном разбавлении равны соответственно 73,52 и 76,34 см²*ом⁻¹*эquiv⁻¹.

38. При 25 °С удельная электропроводность масляной кислоты при разведении 64 л равна 1,812*10⁻⁴ом⁻¹*см⁻¹. Эквивалентная электропроводность её при бесконечном разведении равна 380 см²*ом⁻¹*эquiv⁻¹. Вычислить степень и константу диссоциации кислоты и концентрацию в растворе ионов водорода.

39. Удельная электропроводность чистой воды при 18°С равна 4,41*10⁻⁸, а при 36 °С – 6,7*10⁻⁸ом⁻¹*см⁻¹. Определить ионное произведение воды при этих температурах, если ионные электропроводности ионов водорода и гидроксид-иона при бесконечном разбавлении равны соответственно 385 и 174 см²*ом⁻¹*эquiv⁻¹ и не зависят от температуры.

40. Сопротивление 0,02 н. раствора хлорида калия равно 300 ом, а его удельная электропроводность -2,11*10⁻³ом⁻¹*см⁻¹. Сопротивление 0,5 н. уксусной кислоты, измеренное в том же сосуде при тех же условиях, – 800 Ом. Определить степень и константу диссоциации уксусной кислоты, если предельные подвижности её ионов равны 349,8 и 40,9 см²*ом⁻¹*эquiv⁻¹.

8.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Кондуктометрическое определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты

Оборудование и реактивы: мост переменного тока, ячейка с платиновыми электродами, термостат, исходные растворы уксусной кислоты в интервале концентраций 0,05–0,1 моль/л, 0,02 н. раствор хлорида калия.

Для измерения электрической проводимости используют кондуктометрическую ячейку, схема которой изображена на рисунке 8.1. В корпусе 3 ячейки укреплены платиновые электроды 1, подключаемые к мосту переменного тока (кондуктометру) выводами 4. В ячейку заливается раствор 2, электропроводность которого требуется определить.

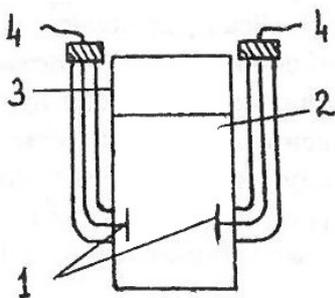


Рисунок 8.1 – Кондуктометрическая ячейка

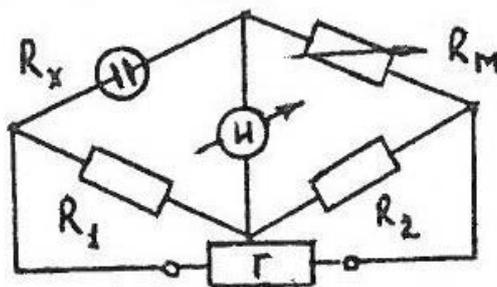


Рисунок 8.2 – Четырехплечевой мост

Сопротивление растворов измеряют с помощью кондуктометра, в основе конструкции которого лежит схема четырёхплечевого моста, называемого мостиком Кольрауша (рис. 8.2). Здесь Г – генератор переменного тока. Плечи моста R_1 и R_2 – активные сопротивления, сумма которых постоянна, а отношения могут меняться. R_x – сопротивление ячейки с раствором. R_M – сопротивление шестидекадного магазина сопротивлений. И – индикатор настройки, позволяющий фиксировать отсутствие (или минимум) тока в цепи. В момент баланса моста выполняется соотношение:

$$R_x = R_M \cdot R_1 / R_2 \quad \text{или} \quad R_x = R_M \quad \text{при} \quad R_1 = R_2.$$

Электропроводность раствора зависит от размера электродов, расстояния между ними, их формы и взаимного расположения, поэтому перед кондуктометрическими измерениями необходимо прокалибровать ячейку по стандартному раствору (чаще всего по 0,02 н. КСI), удельная электропроводность которого известна.

Определение постоянной сосуда. Если принять, что отношения l/S для данного сосуда на протяжении опытов остаётся неизменным и обозначить его K_c (константа сосуда), то выражение для удельной электропроводности раствора примет вид: $\kappa = K_c / R_x$.

Собирают электрическую схему, как показано на рисунке 8.2, выравнивают сопротивления R_1 и R_2 , включают в сеть генератор и индикатор настройки и дают им прогреться в течение 5–10 мин. За это время промывают ячейку и электроды дистиллированной водой, затем 0,02 н. раствором КСI. Наливают в ячейку 0,02 н. раствор КСI так, чтобы уровень его на 3–4 см превышал верхний край электродов. При всех измерениях объём раствора в ячейке должен быть одним и тем же. Помещают ячейку в термостат, выдерживают её 10–15 мин и измеряют сопротивление раствора, подбирая сопротивление магазина сопротивлений R_M так, чтобы нуль-инструмент показал минимум тока, то есть балансирует мост. По формуле $K_c = R_{кс1} \cdot \kappa_{КС1}$ (при $R_1 = R_2$, $R_x = R_M = R_{кс1}$) по полученным данным сопротивление раствора и значениям удельной электропроводности 0,02 н. раствора, которые приведены в таблице 8.1, рассчитывают константу сосуда K_c .

Таблица 8.1 – Удельная электропроводность

T, °C	κ	
	Ом ⁻¹ *см ⁻¹	Ом * м ⁻¹
0	0,01521	0,1521
10	0,01994	0,1994
18	0,02397	0,2397
20	0,02501	0,2501
22	0,02606	0,2606
24	0,02712	0,2712
25	0,02765	0,2765

Определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты.

После выполнения эксперимента по определению постоянной сосуда электроды и ячейку промывают, как описано выше. Исследуемые растворы уксусной кислоты, начиная с меньшей концентрации (в этом случае сосуд и электроды между измерениями можно не продумывать, а только ополаскивать их следующим раствором), наливают в ячейку. Объем раствора должен быть тем же, что и для хлорида калия в предыдущем опыте.

Производят измерение R_x аналогично измерениям при определении постоянной прибора, электропроводность раствора уксусной кислоты рассчитывают по формуле: $\kappa_x = K_c / R_x$.

Результаты измерений и вычислений заносят в таблицу 8.2.

Таблица 8.2 – Протокол эксперимента

№	C, экв/л	R_x , ом	R_x' , ом	κ_x , Ом ⁻¹ *см ⁻¹	λ_x , см ² *Ом ⁻¹ *ЭКВ ⁻¹	α	K	K'

В этой таблице рассчитывают по формуле (для СГС): $\lambda_x = \kappa * 1000 / C$, степень диссоциации α по формуле: $\alpha = \lambda_x / \lambda_\infty$, λ_∞ – по закону Кольрауша: $\lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_\infty(\text{H}^+) + \lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, учитывая, что предельные подвижности иона водорода и ацетат-анионов равны соответственно 349,8 и 40,9 см⁻¹*Ом⁻¹*ЭКВ⁻¹, константу диссоциации по формуле: $K = (C * \alpha^2) / (1 - \alpha)$.

Сравнивают среднюю величину экспериментально определённой константы диссоциации с табличным значением ($1,754 * 10^{-5}$ при 298 К) и рассчитывают относительную и абсолютную ошибку эксперимента.

ЗАНЯТИЕ 9

Электродные процессы, гальванические элементы

9.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Возникновение потенциала на границе двух фаз. Строение двойного электрического слоя на границе металл – раствор.
2. Уравнение Нернста.
3. Гальванический элемент и его электродвижущая сила. Термодинамическое вычисление электродвижущей силы гальванического элемента.
4. Химические и концентрационные гальванические элементы.
5. Электроды первого и второго родов, окислительно-восстановительные электроды.
6. Стандартные элементы и электроды. Метод измерения ЭДС.
7. Потенциометрическое определение рН. Стеклоэлектрод.
8. Химические процессы при электролизе.
9. Поляризация концентрационная и химическая. Потенциал разложения.
10. Перенапряжение. Практическое значение перенапряжения.

9.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Каковы особенности строения границы раздела двух фаз при наличии в системе ионов и других заряженных частиц?
2. Перечислите возможные причины возникновения скачка потенциала на границе фаз.
3. Можно ли изменить или рассчитать теоретический потенциал на границе фаз?
4. Приведите и проанализируйте уравнение Нернста для электродного потенциала.
5. Что означает термин «электродный потенциал»?
6. Чем определяется знак электродного потенциала?
7. Что означает термин «стандартный электродный потенциал»?
8. Какое устройство называют гальваническим элементом? Есть ли различие между ним и топливным элементом?
9. Чем отличается протекание реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, осуществляемой в обыкновенном сосуде?
10. Что означает термин «ЭДС»? Какая цепь называется правильно разомкнутой?
11. Можно ли ЭДС измерить вольтметром?
12. Может ли ЭДС гальванического элемента быть отрицательной величиной?
13. Как связаны между собой энергия Гиббса реакции, протекающей в гальваническом элементе, и его ЭДС?

14. На чём основана работа концентрационных цепей 1 рода? Как рассчитать ЭДС таких цепей?

15. Дайте определение стандартного водородного электрода.

16. Напишите уравнение реакции, протекающей на водородном электроде, составьте уравнение зависимости его электродного потенциала от активности и давления.

17. Аналогичную предыдущему условию задачу решите для хлорного электрода.

18. Как классифицируются электроды по их устройству и способу применения?

19. Почему ЭДС измеряют компенсационным методом, а не вольтметром с малым внутренним сопротивлением?

20. Каким образом, измеряя ЭДС элемента, можно определить тепловой эффект реакции, протекающей в этом элементе?

21. Можно ли методом ЭДС определить константу равновесия химической реакции?

22. Может ли эндотермическая реакция быть источником работы в гальваническом элементе?

23. В чём особенности работы стеклянного электрода?

24. Предложите схему цепи для потенциометрического определения рН.

25. Что означает термин «электродная поляризация»? Каковы возможные причины поляризации?

26. Есть ли различие между терминами «поляризация» и «перенапряжение»?

27. Чем концентрационная поляризация отличается от химической?

28. Что характеризуют потенциал разложения, предельный ток диффузии в полярографическом анализе?

29. Чему равен потенциал медного электрода в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди в 2000 мл раствора при 298 К? Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 40 %. При расчёте используйте таблицу значений стандартных электродных потенциалов.

30. Окислительно-восстановительный потенциал системы в 0,01 н. растворе HCl при отношении концентраций Fe^{2+} к Fe^{3+} , равном 10^6 , равен 0,387 В. Вычислить стандартный потенциал системы, если средние коэффициенты активности $FeCl_3$ и $FeCl_2$ равны 0,08 и 0,33 соответственно.

31. ЭДС гальванического элемента $Cd/CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, насыщенный раствор/AgCl, Ag равна 0,67533 В при 25 °С, а температурный коэффициент – $6,5 \cdot 10^{-4}$ В/град. Вычислить ΔG^0 , ΔS^0 , ΔH^0 при 25 °С для реакции: $2.5H_2O + Cd + 2AgCl \leftrightarrow 2Ag + CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$.

32. Для элемента в стандартных условиях, состоящего из двух окислительно-восстановительных электродов: (Pt)/ Sn^{4+} , Sn/Fe^{3+} , $Fe^{2+}/(Pt)$, определить ЭДС и направление самопроизвольного процесса в стандартных условиях.

33. Рассчитать ЭДС элемента Даниэля при 298 К и концентрации растворов сульфатов меди и цинка, равной 0,5 и 0,1 М соответственно. Средние коэффициенты активности солей при указанных концентрациях равны 0,068 и 0,15 соответственно.

34. Рассмотреть следующую систему: $\text{Ag}(т) \text{AgCl}(т)/\text{NaCl}(р-р)/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(т), \text{Hg}(ж)$:

а) записать уравнения реакций, протекающих в стандартных условиях в каждом полуэлементе; б) стандартные ЭДС при нескольких температурах следующие:

Таблица 9.1 – Стандартные ЭДС при температурах

T, К	291	298	303	311
E^0 , мВ	43,0	45,4	47,1	50,1

Рассчитать изменение энергии Гиббса, энтропии и энтальпии для реакции:
 $2\text{Ag}(т)+\text{HgCl}_2(т)\leftrightarrow 2\text{AgCl}(т)+2\text{Hg}(ж)$.

35. Определить константу равновесия реакции, протекающей при 25 °С в гальваническом элементе: $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(a=1)//\text{Cu}^{2+}(a=1)/\text{Cu}$.

36. Вычислить ЭДС газового элемента и потенциал хлорного электрода

Таблица 9.2 – Задание к вопросу 36

(Pt) H_2	HCl	(Pt) Cl_2
$P(\text{H}_2)=1\text{ атм}$	$C_m=0.1$ $\gamma_{\pm}=0.796$	$P(\text{Cl}_2)=1\text{ атм}$

37. Вычислить ΔG , ΔS , ΔH при 20 °С для реакции, протекающей в элементе Вестона, если зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением:

$$E=1,0183-4,06\cdot 10^{-5}(t-20^{\circ}\text{C}).$$

Этот элемент работает с «нагреванием» или «охлаждением»?

38. ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного и насыщенного каломельного электродов при 298 К, равна 0,760 В. Вычислить водородный показатель раствора.

39. Напишите реакции, протекающие на электродах, и выражение, связывающее P_n и ЭДС, при титровании раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия с применением гальванического элемента:



9.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

Определение стандартного потенциала окислительно-восстановительного электрода

Оборудование и реактивы: рН-метр-милливольтметр типа ЛПУ-0,1, P_n -673М и др., магнитная мешалка, электроды: платиновый и хлорсеребряный,

химический стакан емкостью 50 мл, бюретки, пробирки на 30–40 мл, 0,1 М растворы $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$.

В восемь пробирок из бюреток помещают определённые объёмы 0,1 М растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ (1) и $K_4[Fe(CN)_6]$ (2) в соотношениях, указанных в таблице, и содержимое пробирок тщательно перемешивают.

Составляют гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного (электрод сравнения) и платинового электродов (рис. 9.1). Электроды подсоединяют к соответствующим клеммам рН-метра-милливольтметра, который предварительно прогревают в течение 20–30 мин. Методика измерения ЭДС на рН-метре-милливольтметре описана в инструкции к прибору. Далее промывают электроды водой, осушают их фильтровальной бумагой. Переливают содержимое первой пробирки в стаканчик, помещают в исследуемый раствор магнитную мешалку и погружают электроды в стаканчик с раствором, под который подводят магнитную мешалку. Включают мешалку, выдерживают 5 мин для установления равновесия и с помощью прибора определяют ЭДС.

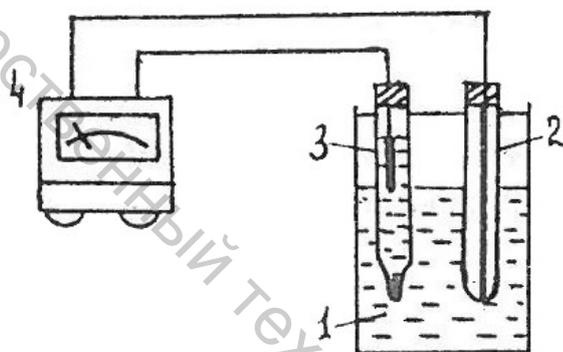


Рисунок 9.1 – Гальванический элемент, состоящий из платинового и хлорсеребряного электродов:

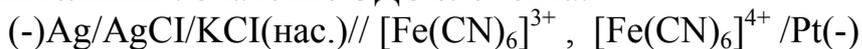
1 – исследуемый раствор; 2 – платиновый электрод; 3 – хлорсеребряный электрод; 4 – рН-метр-милливольтметр

Аналогично определяют ЭДС для остальных растворов. Результаты заносят в таблицу.

Таблица 9.3 – Протокол эксперимента

№	1	2	3	4	5	6	7	8
V_1 , мл	2	4	6	8	10	12	14	16
V_2 , мл	18	16	14	12	10	8	6	4
$1/2=V_1/V_2$								
$Lg(1/2)$								
E , мВ								
$e_{1/2}=E+e Ag, AgCl/Cl^{-1}$ (нас.), мВ								

В паре с хлорсеребряным платиновый электрод является более положительным. Значение ЭДС элемента:



определяется выражением:

$$E = e_{1/2} - e_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-(\text{нас.})} = e_{1/2}^0 + 0,0591 \cdot \lg(1/2) - e_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-(\text{нас.})}$$

$$\text{Отсюда } e_{1/2}^0 = E - 0,0591 \lg(1^{44+}/2) + e_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-(\text{нас.})} = E - 0,0591 \lg(1/2) + 0,222 \text{ (В)}.$$

Рассчитывают потенциал исследуемого электрода, равный $e_{1/2} = E + e_{\text{Ag, AgCl}/\text{Cl}^-(\text{нас.})} = E + 0,222$ (мВ), заносят результаты расчёта в таблицу и строят график зависимости $e_{1/2}$ (мВ) от $\lg(1/2)$. Величина отрезка, отсекаемая полученной прямой на оси координат, является значением стандартного потенциала исследуемой окислительно-восстановительной системы.

Сравнивают полученную величину с табличным значением стандартного потенциала этой окислительно-восстановительной системы (360 мВ) и рассчитывают относительную и абсолютную погрешность эксперимента.

ЗАНЯТИЕ 10

Химическая термодинамика, химическая кинетика и катализ, химическое и фазовое равновесие, растворы, электрохимия (итоговое занятие)

10.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

См. соответствующие разделы к занятиям 1–9.

Примечания. 1. К итоговому занятию допускаются студенты, не имеющие задолженностей. 2. Необходимо иметь при себе конспект лекций, тетрадь для лабораторно-практических работ с оформленными протоколами лабораторных работ.

ЗАНЯТИЕ 11

Поверхностные явления. Адсорбция на границе раздела твёрдое тело – газ и жидкость – газ

11.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Некомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз.

2. Поверхностное натяжение. Пути снижения энергии Гиббса на границе раздела фаз.

3. Поверхностные явления и их классификация.

4. Физическая адсорбция и хемосорбция. Природа адсорбционного взаимодействия.

5. Количественное выражение адсорбции. Зависимость адсорбции от температуры и давления.

6. Основы теории мономолекулярной адсорбции. Уравнение Лэнгмюра и его анализ. Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха.

7. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ.

8. Адсорбция паров пористыми адсорбентами. Капиллярная конденсация.

9. Типы адсорбентов и их характеристика. Практическое применение адсорбции.

10. Поверхностное натяжение растворов. Поверхностно-активные и неактивные вещества.

11. Уравнение Гиббса и его анализ. Поверхностная активность. Правило Траубе. Формула Шишковского. Связь между уравнениями Гиббса, Лэнгмюра и Шишковского.

12. Строение и свойства адсорбционных слоёв. Ориентация дифильных молекул. Адсорбция на границе жидкость – жидкость.

11.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Какие процессы относятся к поверхностным явлениям, чем они обусловлены?

2. Отличаются ли свойства частиц, находящихся на поверхности, от свойств частиц внутренних областей вещества?

3. Как будет изменяться роль поверхностных явлений и как это будет сказываться на свойствах вещества в целом при диспергировании (дроблении) вещества?

4. Дайте «энергетическое» и «силовое» определения поверхностного натяжения, в каких единицах оно измеряется?

5. Что определяет величину поверхностного натяжения индивидуального вещества?

6. Сравните поверхностное натяжение на границе с воздухом в одинаковых условиях следующих веществ: а) жидких гелия, азота, метана; б) жидкой воды и льда; в) жидких бензола, этилового спирта, воды, ртути.

7. В каком случае поверхностное натяжение анилина больше: в вакууме, на воздухе, в воде при одинаковых условиях?

8. Как и почему поверхностное натяжение индивидуального вещества зависит от температуры?

9. Почему, если есть возможность, жидкость стремится принять форму шара?

10. Может ли поверхностное натяжение стать равным нулю?

11. В чём особенности проявления тенденции снижения поверхностной энергии Гиббса на границе твёрдое тело – газ, по сравнению с границей жидкость – газ?

12. Дайте определение терминам: «адсорбция», «десорбция», «сорбция», «хемосорбция», «адсорбент», «адсорбат», «адсорбция».

13. Какие типы взаимодействий могут осуществляться между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента? Как называется адсорбция, осуществляемая за счёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий?

14. Какая величина может служить количественной характеристикой адсорбции? От каких факторов она зависит?

15. Как называется зависимость адсорбции Γ от концентрации (давления) при заданной температуре?

16. Приведите уравнение адсорбции Лэнгмюра. В каких предположениях оно выводится?

17. Каков физический смысл констант в уравнении Лэнгмюра? Как их экспериментально определить?

18. Приведите уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха, дайте его графическую интерпретацию, укажите область применения.

19. Какая адсорбция называется полимолекулярной? Сформулируйте основные положения теории БЭТ.

20. Что такое «капиллярная конденсация» и чем обусловлено это явление?

21. Какие типы адсорбентов вы знаете, где и с какой целью их можно применить?

22. Отличается ли концентрация растворённого вещества на поверхности от концентрации его в объёме раствора? Чем это обусловлено?

23. Какие вещества относят к поверхностно-активным, а какие – к поверхностно-неактивным? Приведите примеры.

24. Каким основным требованиям должна удовлетворять молекула поверхностно-активного вещества (ПАВ)?

25. Приведите уравнение адсорбции Гиббса. Дайте определение гиббсовой адсорбции (Γ). Может ли она быть отрицательной? Докажите это математически.

26. Для каких веществ (по отношению к воде) поверхностная активность больше, меньше, равна нулю? Приведите примеры.

27. Приведите математическую запись правила Траубе. В какой системе это правило «обращается», то есть выполняется обратная закономерность?

28. Как ориентируются молекулы стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ на границе раздела вода – воздух, бензол – воздух, вода – бензол?

29. Определить поверхностное натяжение ртути, если из трубки сталагмометра радиусом 0,13 см упали 20 капель ртути, а масса вытекшей при этом ртути составила 0,88 г.

30. Из трубки сталагмометра при 20 °С упали 40 капель воды и в тех же условиях – 44 капли 0,1М водного раствора пропанола. Определить поверхностное натяжение раствора, если его плотность равна 992,4, плотность воды – 998,2 кг/м³, поверхностное натяжение воды равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

31. Определить величину и знак удельной адсорбции Γ в кмоль/м² при 20 °С для раствора, содержащего 100 мг/л октановой кислоты $C_7H_{15}COOH$, если поверхностное натяжение этого раствора равно $52 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

32. Определить величину и знак удельной адсорбции в кмоль/м² для раствора серной кислоты концентрации 20 мас. % плотностью 1,2 г/мл, если поверхностное натяжение этого раствора равно $75 \cdot 10^{-3}$ н/м.

33. Максимальная адсорбция для мазута на некотором адсорбенте равна $0,9 \cdot 10^{-10}$ моль/см², молярная масса мазута – 178 г/моль, плотность – 0,91 г/мл. Определить длину и площадь, занимаемую одной молекулой мазута на поверхности.

34. Молярная масса адсорбтива равна 88,15 г/моль, толщина адсорбционного слоя – 9,3 А, плотность адсорбтива – 0,816 г/мл. Определить площадь, занимаемую одной молекулой адсорбтива на поверхности, и максимальную адсорбцию в кмоль/м².

35. Вычислить поверхностное натяжение водного раствора бутанола концентрации 0,1 моль/л при 20 °С, если раствор пропанола той же концентрации имеет поверхностное натяжение, равное $65,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Коэффициент, по правилу Траубе, принять равным 3.

36. Определить, во сколько раз поверхностная активность изоамилового спирта отличается в одинаковых условиях от поверхностной активности изопропилового спирта. Какой спирт более токсичен?

37. Объём азота, отнесённый к н.у., адсорбированный 1 г активированного угля при 273 К и различном давлении следующий:

Таблица 11.1 – Данные к заданию 37

$P \cdot 10^{-3}$, Па	5,18	16,0	33,0	45,3	74,2
v , мл/г	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31

Построить график зависимость $1/v$ от $1/P$ и определить постоянные в уравнении Лэнгмюра.

38. Монооксид углерода адсорбируется на слюде при 90 К. Давление и объём адсорбированного СО имеют значения:

Таблица 11.2 – Данные к заданию 38

P , Па	75	139	600	724	1050	1400
v , мл	10,82	13,39	17,17	17,60	18,89	19,60

Площадь поверхности слюды $6,24 \cdot 10^{-3}$ см². Определить площадь одной молекулы СО на поверхности слюды (указание: построить график зависимости $1/v$ от $1/P$).

39. Вычислить площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя сорбирует 103 см³ азота (н.у.). Эффективная площадь, занятая молекулой азота на поверхности, равна $16,2 \cdot 10^{-20}$ м².

40. Для растворов масляной кислоты при 17 °С получены следующие данные:

Таблица 11.3 – Данные к заданию 40

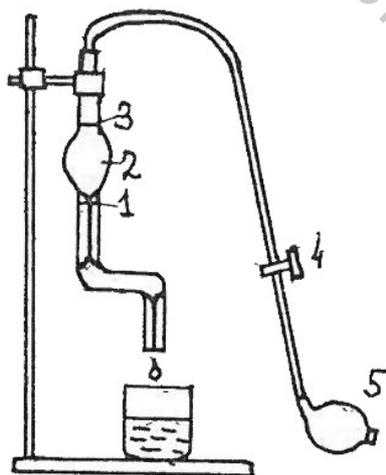
$C \cdot 10^2$, моль/л	0	0,50	1,03	1,50	2,06	3,02	4,03
$\sigma \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²	72,75	69,21	65,45	62,73	59,78	56,64	54,48

Построить графики поверхностного натяжения и изотермы адсорбции.

11.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

Адсорбция поверхностно-активного вещества ПАВ на границе раздела жидкость – воздух

Оборудование и реактивы: прибор для измерения поверхностного натяжения, мерный цилиндр на 100 мл, химические стаканы, фильтровальная бумага, водные растворы пропанола концентрации 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 моль/л, дистиллированная вода.



капель

Установка для сталагмометрического измерения поверхностного натяжения представлена на рисунке 11.1. Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением 2 в средней части, заканчивающуюся капилляром. Метки 1 и 3 обозначают объем вытекающей жидкости. К верхнему концу трубки подсоединён резиновый шланг с грушей 5 и зажимом 4. Сталагмометр укрепляют на штативе так, чтобы нижний срез капилляра располагался горизонтально. Исследуемую жидкость наливают в стакан, который поднимают так, чтобы конец капилляра погрузился в жидкость. С помощью груши набирают жидкость выше метки 3, избегая попадания пузырьков воздуха. Закрывают зажим.

Опускают стакан на стол, осторожно открывают зажим, жидкость начинает капать из капилляра. Когда уровень жидкости совпадает с верхней меткой 3, начинают счёт капель и заканчивают его при совпадении уровня с нижней меткой 1. В момент отрыва капли от капилляра её вес уравнивается силой поверхностного натяжения и поверхностное натяжение выражается формулой: $\sigma = K \cdot \rho / n$, где K – постоянная сталагмометра, ρ – плотность жидкости, n – число капель в данном объёме жидкости. Постоянную сталагмометра K можно найти по эталонной жидкости с известным поверхностным натяжением, например, по воде, поверхностное натяжение которой σ_0 имеет следующие значения:

Таблица 11.4 – Поверхностное натяжение

t, °C	17	18	19	20	24	25
$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²	73,19	73,05	72,9	72,75	72,18	71,97

таким образом, $\sigma_0 \cdot \rho_0 / \rho_x = \sigma_x \cdot \rho_x / \rho_0$, откуда $\sigma_x = (\sigma_0 \cdot \rho_0 \cdot \rho_x) / \rho_x^2$.

При работе с разбавленными растворами, плотность которых практически равна плотности чистого растворителя, расчёт ведут по формуле: $\sigma_x = \sigma_0 \cdot \rho_0 / \rho_x$. Определяют постоянную прибора по воде, как описано выше. Измеряют поверхностное натяжение растворов пропанола, начиная с меньшей концентрации, методом счёта капель. Каждое измерение повторяют не менее 3 раз. Результаты измерений и расчётов заносят в таблицу 11.1.

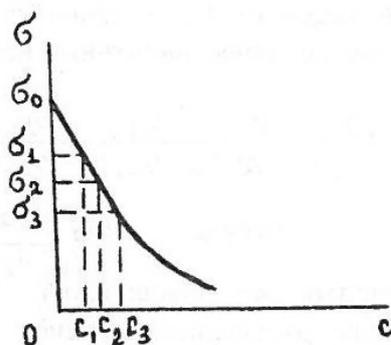
Таблица 11.5 – Протокол эксперимента

Концентрация пропанола, моль/л	Число капель п				Поверхностное натяжение σ , Дж/м ²
	1	2	3	среднее	
0,2					
0,5					
0,75					
1,0					
1,5					
2,0					

Строят график изотермы поверхностного натяжения пропанола. На основании построенного графика и уравнения Гиббса:

$$\Gamma = (-c_{cp} \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)) / (RT \cdot (c_2 - c_1))$$

вычисляют удельную адсорбцию Γ следующим образом. Находят значения $\Delta\sigma/\Delta c$ для растворов 4–5 различных концентраций, как показано на рисунке 11.2. Для этого на начальном, наиболее крутом, участке изотермы через равные интервалы концентраций берут ряд значений c_1, c_2, c_3, \dots и находят соответствующие значения $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$. Рассчитывают разности $\Delta\sigma_1 = \sigma_2 - \sigma_1$, $\Delta\sigma_2 = \sigma_3 - \sigma_2, \dots$ и $\Delta c_1 = c_2 - c_1$, $\Delta c_2 = c_3 - c_2, \dots$. Подставляют их в уравнение $c_{cp} = 1/2(c_1 + c_2)$. Полученные данные заносят в таблицу 11.2. Строят изотерму адсорбции в координатах Γ - c .

Рисунок 11.2 – Графический метод определения величины Γ

Рассчитывают для 4–5 точек изотермы адсорбции $1/\Gamma$ и $1/c$ и строят линейную форму изотермы в координатах $1/\Gamma - 1/c$. По этой зависимости определяют величину предельной адсорбции $\Gamma_{пр.}$ и адсорбционную константу Лэнгмюра K .

$1/\Gamma_{пр.} = a$, $1/\Gamma_{пр.} * K = \text{tg}\alpha$, где a – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, α – угол наклона прямой.

Таблица 11.6 – Протокол эксперимента

№ точки	c	σ	Δc	$\Delta \sigma$	$c_{ср}$	$\Gamma * 10^9$, кмоль/м ²	$1/\Gamma$	$1/c$	$\Gamma_{пр.} * 10^9$	K

ЗАНЯТИЕ 12

Адсорбция на границе жидкость (раствор) – твёрдое тело.

Адгезия и смачивание

12.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Молекулярная адсорбция из растворов, влияние природы адсорбента, растворителя и растворённого вещества.

2. Правило Траубе для адсорбции на твёрдой поверхности. Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. Правило уравнивания полярностей Ребиндера.

3. Адсорбционное понижение прочности.

4. Адсорбция из растворов электролитов. Правило Фаянса-Панета.

5. Ионообменная адсорбция, её особенности и практическое применение. Природные и синтетические иониты.

6. Принцип хроматографии.

7. Адгезия и когезия. Виды адгезии. Термодинамические основы адгезии. Работа адгезии. Адгезия на границе твёрдое тело – жидкость.

8. Смачивание. Краевой угол смачивания. Влияние ПАВ на смачивание. Гидрофилизация и гидрофобизация поверхности. Практическое значение адгезии и смачивания.

12.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Чем осложняется адсорбция на границе твёрдое тело – раствор по сравнению с адсорбцией на границе твёрдое тело – газ?

2. Почему для описания адсорбции из растворов на твёрдом адсорбенте практически не используется уравнение Гиббса?

3. Из какого раствора: водного или бензольного лучше проводить извлечение уксусной кислоты на: а) неполярном активированном угле, б) гидрофильном силикагеле?

4. Как на адсорбцию из растворов влияет пористость и полярность адсорбента?

5. Сформулируйте правило Траубе для адсорбции из растворов на твёрдой поверхности. В чём причины «обращения» этого правила?

6. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Какие выводы можно сделать из этого правила?

7. Как ориентируются дифильные молекулы ПАВ на границах раздела: вода – уголь, бензол – силикагель? Как ориентацию молекул связать с правилом Ребиндера?

8. Объясните практическое применение полярных адсорбентов для адсорбции ПАВ из неполярных сред и неполярных адсорбентов для адсорбции из полярных сред.

9. Как изменяется способность вещества адсорбироваться с увеличением его молекулярной массы?

10. Может ли гиббсовская адсорбция Γ из раствора на твёрдой поверхности быть отрицательной величиной? Приведите изотерму адсорбции (зависимость Γ от мольной доли адсорбтива) для случая слабой адсорбции адсорбтива и сильной адсорбции растворителя.

11. Как влияет на адсорбцию из растворов изменение температуры? Почему?

12. С какой целью при механической обработке металлов в промышленности используют эмульсии (дисперсные системы, содержащие ПАВ)?

13. В чём причины образования двойного электрического слоя на поверхности адсорбента при адсорбции из растворов электролитов.

14. Расположите катионы щелочных металлов в ряд по возрастанию способности адсорбироваться из раствора на полярной (ионной) поверхности.

15. Расположите анионы галогенов в ряд по возрастанию способности адсорбироваться из раствора на полярной (ионной) поверхности.

16. Расположите катионы K^+ , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{4+} в ряд по убыванию способности адсорбироваться из раствора на полярной (ионной) поверхности.

17. Какие из перечисленных ионов: K^+ , Cl^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Sr^{2+} будут в первую очередь адсорбироваться из раствора на поверхности сульфата кальция? Сформулируйте и поясните правило Панета-Фаянса.

18. В чём суть явлений, происходящих при ионообменной адсорбции?

19. Почему ионообменную адсорбцию называют эквивалентной?

20. Каковы основные особенности ионообменной адсорбции?

21. Что понимают под терминами: «ионит», «катионит», «анионит», «катионит в H^+ -форме», «анионит в OH^- -форме»? Приведите примеры.

22. Что характеризует величина, называемая условной ёмкостью обмена?

23. Приведите примеры практического использования природных и синтетических ионитов.

24. Что понимают под термином «хроматография»?

25. Дайте классификацию хроматографических методов анализа: а) по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, б) по механизму сорбции, в) технике выполнения.

26. В чём преимущества хроматографии по сравнению с другими методами анализа?

27. Что понимают под терминами «адгезия», «смачивание», «когезия»?

28. Каковы особенности адгезии между жидкостями, жидкостью и твёрдым телом, твёрдыми телами?

12.3 ЛАБОРАТОНАЯ РАБОТА 9

Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле

Оборудование и реактивы: аппарат для встряхивания растворов в колбах, весы с разновесами, плоскодонные колбы на 50 мл, воронки, пипетки, бумажные фильтры, активированный уголь марки БАУ, растворы уксусной кислоты концентрации 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 моль/л, раствор фенолфталеина, титрованный раствор гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/л, бюретка.

В пять конических колб отмеряют пипеткой по 25 мл растворов уксусной кислоты указанных концентраций. В каждую колбу с раствором вносят навеску угля (1 г), закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Колбы с растворами помещают на качалку для встряхивания примерно на 10 мин. Затем оставляют стоять на 20–40 мин, периодически взбалтывая суспензию угля. Определяют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c_{исх}$). Для этого в три колбы для титрования отбирают пипеткой по 10 мл исходного раствора кислоты и титруют 0,1 Н NaOH в присутствии фенолфталеина. Из трёх определений находят средний результат. Начальную концентрацию кислоты находят по формуле

$$c_{исх} = 0.1 V_{щел.} / 10,$$

где $V_{щел.}$ – средний объём щёлочи, пошедший на титрование. По истечении времени адсорбции суспензию угля отфильтровывают через фильтры, смоченные растворителем, в конические колбы, причём первые порции фильтратов (2–5 мл) отбрасывают, так как в них концентрация кислоты может быть понижена за счёт адсорбции фильтрованной бумагой. Концентрацию равновесного раствора кислоты ($c_{равн.}$) определяют так же, как и $c_{исх}$. Из результатов трёх титрований находят средний для каждого раствора.

$$c_{равн.} = 0.1 V'_{щел.} / 10.$$

Количество кислоты в 25 мл раствора до адсорбции равно: $a = 25 \cdot 10^{-3} \cdot c_{исх}$ (моль), после адсорбции: $b = 25 \cdot 10^{-3} \cdot c_{равн.}$ (моль), количество адсорбированной кислоты: $x = a - b = 25 \cdot 10^{-3} \cdot (c_{исх} - c_{равн.})$ (моль).

Разделив x на массу угля (0,001 кг), находят удельную адсорбцию Γ (моль/кг) для каждого раствора кислоты $\Gamma = x/m$. Полученные результаты и расчёты заносят в таблицу.

Таблица 12.1 – Протокол эксперимента

№ раствора	$c_{исх}$	$c_{равн}$	m , кг	a	b	x	x/m	$\lg x/m$	$\lg c_{равн}$

На основании результатов опыта и расчётов строят график изотермы адсорбции в координатах $\Gamma=x/m-c_{равн}$. Для определения констант уравнения Фрейндлиха K и $1/n$ строят график линейной формы изотермы адсорбции в координатах $\lg x/m - \lg c_{равн}$: $\lg K$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $1/n$ – тангенс угла наклона прямой. Определяют значения $\lg K$, K , $1/n$. Делают вывод о применимости уравнения Фрейндлиха к адсорбции уксусной кислоты на угле.

ЗАНЯТИЕ 13

Получение и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

13.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Основные условия получения дисперсных систем, их агрегатная устойчивость.
2. Получение дисперсных систем методами физической и химической конденсации.
3. Получение дисперсных систем методами диспергирования. Коллоидные мыльницы, дробление ультразвуком.
4. Пептизация.
5. Получение лиофильных коллоидных систем при самопроизвольном диспергировании.
6. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация.
7. Броуновское движение. Средний сдвиг. Уравнение Эйнштейна.
8. Диффузия в коллоидных системах. Осмотическое давление зольей, его особенности.
9. Седиментационное равновесие, уравнение Лапласа-Перрена. Кинетическая устойчивость.

13.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Что понимают под терминами: «дисперсная система», «дисперсная фаза», «дисперсионная среда», «дисперсность»?
2. Чем обусловлены отличия высокодисперсных гетерогенных систем от истинных (молекулярных) растворов?
3. Как изменится энергия Гиббса при образовании дисперсных систем; является ли этот процесс самопроизвольным с точки зрения термодинамики?
4. Какие размеры частиц дисперсной фазы характеризуют коллоидное состояние вещества?

5. Сформулируйте и обоснуйте основные условия получения дисперсных систем.

6. Получение каких коллоидных систем не требует затрат внешней работы?

7. Что понимают под термином «агрегативная устойчивость»? Почему классические лиофобные коллоиды агрегативно неустойчивы?

8. На чём основаны диспергационные методы получения коллоидов? Какие приборы и методики при этом используются?

9. Почему методами диспергирования практически невозможно получить системы с размерами частиц меньше 1 мкм?

10. Приведите примеры получения дисперсных систем методами физической конденсации; на чём они основаны?

11. В чём отличие методов химической конденсации от получения коллоидов методами физической конденсации?

12. Сформулируйте основные условия, необходимые для получения золь химической конденсацией.

13. В чём особенности получения дисперсных систем методом пептизации по сравнению с диспергационными и конденсационными методами?

14. Какие вещества могут играть роль пептизаторов?

15. Чем пептизация отличается от обычного растворения?

16. Какие системы относятся к лиофильным коллоидам?

17. Можно ли лиофобные коллоидные системы получать методом самопроизвольного диспергирования; почему?

18. Как изменятся свободная поверхностная энергия и энтропия системы при самопроизвольном диспергировании?

19. Почему после получения дисперсных систем их обычно подвергают очистке?

20. На каком явлении основана очистка золь методом диализа?

21. Чем диализ отличается от электролиза; в чём преимущества последнего?

22. Чем ультрафильтрация отличается от обычного фильтрования?

23. Характерно ли броуновское движение для истинных растворов, грубо-дисперсных (размеры частиц дисперсной фазы больше 10^{-5} м) систем; почему?

24. Какие характеристики дисперсной системы можно определить по среднему сдвигу?

25. Какой процесс называется диффузией и что является его движущей силой с точки зрения термодинамики?

26. В чём особенности осмотического давления лиозоль по сравнению с истинными растворами?

27. Можно ли уравнение Вант-Гоффа использовать для оценки осмотического давления лиозоль?

28. Что понимают под термином «седиментационная (кинетическая) устойчивость»; какие факторы её определяют?

29. Какой объём 0,006N раствора бромида калия необходимо добавить к 20 мл 0,008 M раствора нитрата серебра; каким методом получен золь?

30. Какой должна быть молярная концентрация гексацианоферрата (II) калия, чтобы при добавлении к 50 мл его раствора 20 мл 0,03 Н раствора хлорида железа (III) образовался положительно заряженный золь берлинской лазури; каким методом получен золь?

31. Запишите формулу мицеллы отрицательно заряженного золя берлинской лазури, пептизированного щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

32. Рассчитать средний сдвиг сферических частиц песка в воде (смещение за 1 с за счёт теплового движения) при 298 К, если вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ и радиус частиц песка равен $1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$.

33. Рассчитать радиус сферических частиц золя оксида алюминия в воде при 293 К, если средний сдвиг за 1 мин составил $5,08 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, а вязкость дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

34. Рассчитать коэффициент диффузии сферических частиц мела в воде при 298 К, если средний сдвиг частиц за 1 час составил 0,04 см.

35. Рассчитать осмотическое давление золя золота со сферическими частицами радиусом 10^{-8} м при 298 К, если 0,1 г золота диспергирован в 10 л золя, плотность золота равна $19,3 \text{ г/см}^3$.

36. Рассчитать частную концентрацию золя (число частиц в 1 л), если его осмотическое давление при 298 К составляет 7,8 Па.

37. Рассчитать скорость оседания частиц в гравитационном поле, если их радиус – 10^{-7} м , плотность дисперсной фазы – $2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсионной среды – $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, её вязкость – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

38. Золь золота при 17°C изотоничен водному раствору, содержащему 0,568 мг сахара в 10 л раствора. Рассчитать частную концентрацию (число частиц в 1 м^3) золя.

39. Средний сдвиг сферических частиц песка в воде при 298 К равен $2,07 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$, вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Определить объём частицы песка.

13.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

Получение золь и очистка их методом диализа

Оборудование и реактивы: диализатор, штатив с пробирками, колбы, химические стаканы, пипетки, воронки, фильтровальная бумага, растворы реактивов: (мас. долей) AgNO_3 (10 %), KCNS (10 %), FeCl_3 (насыщ. р-р), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4 %), канифоль в ацетоне (2 %), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2 %).

1. Получение золь методом химической конденсации.

Опыт 1. Получение золя берлинской лазури реакцией обмена.

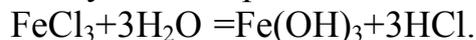
Золь гексацианоферрата (II) железа (III) калия (берлинской лазури) получают по реакции: $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$.

а) к 20 мл воды добавляют 2–3 капли насыщенного раствора FeCl_3 , а затем при взбалтывании – 1 каплю 4%-ного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь синезелёного цвета;

б) к 20 мл воды добавляют 0,5 мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрации 4 мас. %, а затем при взбалтывании – 2 капли раствора $FeCl_3$ концентрации 1/5 от насыщенного. Образуется золь синего цвета.

Опыт 2. Получение золя гидроксида железа (III) реакцией гидролиза.

Золь гидроксида железа получают по реакции:



К 20 мл кипящей воды прибавляют 1–2 капли насыщенного раствора $FeCl_3$ при постоянном перемешивании. Образуется золь вишнево-красного цвета.

2. Получение золь методом физической конденсации (замены растворителя).

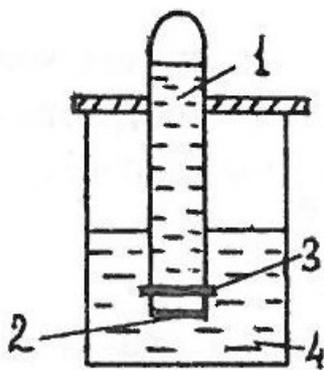
Опыт 3. Получение золя канифоли.

К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании 1–2 капли раствора канифоли в ацетоне концентрации 2 мас. %. Наблюдают окраску полученного золя в проходящем и отражённом свете.

3. Опыт 4. Получение золя берлинской лазури методом адсорбционной пептизации.

К 20 мл воды добавляют 2 мл раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрация 4 мас. % и 4–5 капель насыщенного раствора $FeCl_3$. Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и заливают раствором щавелевой кислоты. Осадок пептизируется щавелевой кислотой за счёт адсорбции ионов $C_2O_4^{2-}$ и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури.

4. Опыт 5. Очистка золя гидроксида железа (III) методом диализа.



Пробирку 1 диализатора заполняют золем гидроксида железа (III), полученном в опыте 2, отверстие пробирки закрывают влажной полупроницаемой мембраной 2, которую фиксирует резиновым кольцом 3 (рис. 13.1). Во внешний сосуд диализатора 4 наливают 20 мл дистиллированной воды и помещают туда пробирку 1, как показано на рисунке 13.1. Выдерживают в течение 20 мин. По 1 мл диализаторной жидкости из сосуда 4 помещают в две пробирки, в которые добавляют по 5 капель растворов KCN и $AgNO_3$. Записывают наблюдения, делают выводы.

ЗАНЯТИЕ 14

Оптические и электрокинетические свойства дисперсных систем

14.1 Вопросы для самоподготовки к занятию

1. Оптические свойства дисперсных систем. Опалесценция. Уравнение Рэлея, его анализ. Нефелометрия. Ультрамикроскопия.
2. Образование и строение двойного ионного слоя на границе раздела фаз. Потенциал поверхности. Распределение потенциала двойного ионного слоя.
3. Электрокинетический потенциал. Изменения двойного ионного слоя и электрокинетического потенциала под действием электролитов. Перезарядка поверхности.
4. Строение мицеллы.
5. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос и практическое применение.

14.2 Вопросы для самоконтроля и подготовки к лабораторной работе

1. Перечислите явления, которые могут наблюдаться при падении луча света на дисперсную систему; какие из них наиболее характерны для коллоидных систем?
2. При каких условиях дисперсная система будет рассеивать свет?
3. Как коллоидную систему отличить от истинного (молекулярного) раствора?
4. Что понимают под терминами: «поглощение», «пропускание», «оптическая плотность», «экстинкция»?
5. Приведите уравнение Рэлея и дайте его анализ; для решения каких практических задач можно использовать это уравнение?
6. Какую окраску и почему будет иметь возный золь канифоли в проходящем (прямом) и отражённом (боковом) свете?
7. Почему запрещающий сигнал светофора всегда красный, а разрешающий может иметь разную окраску?
8. На чём основана нефелометрия, с какой целью она применяется?
9. Почему для исследования коллоидных систем не применяется обычная (видимая) микроскопия?
10. Чем щелевой ультрамикроскоп принципиально отличается от обычного микроскопа; каковы преимущества ультрамикроскопии?
11. С помощью какой микроскопии можно «видеть» частицы дисперсной фазы любых размеров?
12. С чем связана интенсивная окраска большинства коллоидных систем?
13. Укажите основные причины образования двойного ионного слоя на поверхности частиц дисперсной фазы.
14. Какие ионы называются потенциалопределяющими ионами, противоионами адсорбционного, диффузного слоёв?

15. Какие основные факторы определяют величину и знак электродинамического потенциала поверхности?

16. Приведите и объясните график изменения потенциала как функции расстояния от поверхности.

17. Дайте определение электрокинетическому потенциалу; отметьте его значение на графике предыдущего задания.

18. Перечислите основные факторы, влияющие на электрокинетический потенциал.

19. Может ли электрокинетический потенциал быть равным нулю и что это может означать?

20. Как изменяются электродинамический и электрокинетический потенциалы при введении в коллоидную систему индифферентных электролитов (не имеющих ионов, способных достраивать кристаллическую решётку коллоидной частицы)?

21. Как изменятся электродинамический и электрокинетический потенциалы при введении в систему электролита, содержащего ион, способный достраивать кристаллическую решётку коллоидной частицы?

22. Под действием каких электролитов может происходить явление перезарядки поверхности частицы?

23. Может ли при перезарядке поверхности электродинамический потенциал сохранять своё значение, а электрокинетический – изменять и величину, и знак?

24. Что понимают под терминами: «ядро», «гранула», «мицелла», «адсорбционный, диффузный слой»?

25. Могут ли гранулы и мицеллы иметь заряды больше, меньше, равные нулю?

26. Какие явления относятся к электрокинетическим, чем они обусловлены?

27. Почему электрокинетические явления практически не наблюдаются в жидких средах с малой диэлектрической проницаемостью?

28. Чем электрофорез отличается от электроосмоса?

29. Пересчитать следующие проценты пропускания: 100, 50, 0 в оптическую плотность?

30. Пересчитать следующие оптические плотности: 0,0; 0,2; ∞ в проценты пропускания.

31. Вычислить экстинкцию дисперсной системы со сферическими непоглощающими частицами при $\lambda=628$ нм, если радиус частиц равен $5 \cdot 10^{-8}$ м, объёмная доля частиц $-1 \cdot 10^{-3}$, показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы равны соответственно 1,58 и 1,62.

32. Экстинкция (доля света, рассеиваемая единицей объёма) дисперсной системы с непоглощающими сферическими частицами равна 0,0284, концентрация дисперсной системы $1,19 \cdot 10^{21}$ м⁻³, коэффициенты преломления 1,58 и 1,62, $\lambda=628$ нм. Определить радиус частиц дисперсной фазы.

33. Вычислить концентрацию частиц золя бесцветного вещества с показателем преломления 1,6, показатель преломления дисперсионной среды – 1,5, радиус частиц – 1, длина волны света – 500 нм, толщина слоя раствора – 5, прозрачность – $\Pi=0,8$.

34. Вычислить концентрацию частиц дисперсной системы, обеспечивающих прозрачность слоя суспензии не менее 0,7 в кювете длиной 5 см при радиусе частиц 10, показателях преломления 1,60 и 1,62. Длина волны света равна 500 нм.

35. Какой объём 0,2 М раствора сульфата натрия надо добавить к 20 мл 0,005 н. раствора хлорида бария, чтобы при электрофорезе гранулы полученного золя передвигались к катоду. Записать формулу мицеллы золя.

36. Составить формулу мицеллы золя берлинской лазури, если в электрическом поле противоионы диффузного слоя золя вместе с дисперсионной средой движутся к аноду.

37. В каких объёмных соотношениях надо смешать 0,005 М и 0,01 н. растворы сульфида калия и нитрата серебра, чтобы получить отрицательнозаряженный золь сульфида серебра? Записать формулу мицеллы золя.

38. Найти электрофоретическую подвижность частиц золя гидроксида железа (III), если приложенное напряжение – 150 В, расстояние между электродами – 15 см, а граница золя переместилась за 10 мин на 7,5 мм.

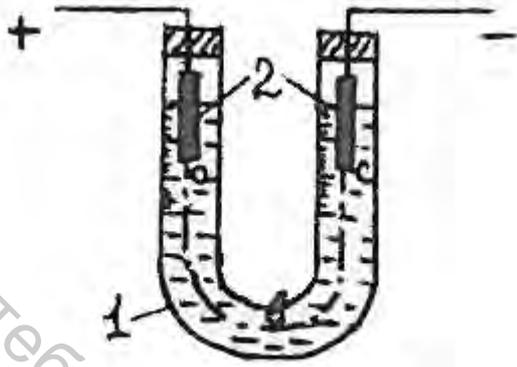
39. Скорость электрофореза частиц золя оксида алюминия в воде с учётом электрофоретического торможения равна $5,56 \cdot 10^{-6}$ м/с. Рассчитать электрофоретический потенциал, если $E=5 \cdot 10^2$ В/м, $\epsilon=81, \eta=1 \cdot 10^{-3}$ Па*с, $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $f(ax)=1,163$.

14.3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

Измерение электрокинетического потенциала методом электрофореза

Оборудование и реактивы: прибор для электрофореза, источник постоянного тока, вольтметр, миллиамперметр, колбы, пипетки; растворы: $FeCl_3$ (насыщенный), $K_4[Fe(CN)_6]$ (4-процентный).

Готовят золь берлинской лазури по заданию 1а предыдущей лабораторной работы, в объёме 100 мл, соответственно увеличив дозировки всех реактивов. В u-образную трубку 1 прибора для электрофореза (рис. 14.1.) наливают золь так, чтобы треть u-образной трубки заполнилась золем. Осторожно заполняют u-образную трубку водой, чтобы электроды прибора 2 погрузились в жидкость на 10–15 мм. При медленном заполнении прибора образуется резкая граница между окрашенным золем и водой (желательно, чтобы она находилась в средней части трубки).



Включают постоянный ток, создают напряжение 100 В. В течение 40–50 мин через каждые 10 мин. отмечают положение границ золя в левом и правом коленах трубки. По осевой линии трубки авс (рис. 14.1.) с помощью нитки и линейки измеряют расстояние между электродами, опущенными в контактную жидкость. Если в одном колене трубки граница золя размыта, следует наблюдать за перемещением золя по другому колену. Для каждого интервала времени τ и расстояния S , пройденного

зодем, рассчитывают скорость движения $u=S/\tau$. Находят среднее арифметическое скорости, и вычисляют H , $u_{эфф}$, φ по формулам:

$$H=V/l, u_{эфф}=S/(\tau \cdot H), \varphi=K \cdot \pi \cdot \eta \cdot u_{эфф} / \epsilon.$$

K принять равным 4, $\eta=1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\epsilon=81 \cdot 1/9 \cdot 10^{-9} \text{ Ф/м}$.

По направлению движения золя делают вывод о знаке заряда гранулы и составляют формулу мицеллы золя.

Учебное издание

**ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
РАЗДЕЛ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

Лабораторный практикум

Составители:

Сергеев Вячеслав Юрьевич
Ясинская Наталья Николаевна

Редактор *Н.В. Медведева*

Корректор *Т.А. Осипова*

Компьютерная верстка *В.А. Сяборова*

Подписано к печати 15.06.2018. Формат 60x90^{1/16}. Усл. печ. листов 2,3.
Уч.-изд. листов 4,3. Тираж 30 экз. Заказ № 179.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр-т, 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.