

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии

И.С. Борисевич, С.С. Стугарева

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Практическое пособие

*Витебск
УО «ВГУ им. П.М. Машерова»
2012*

УДК [544+544.77](075.8)
ББК 24.5я73+24.6я73
Б82

Печатается по решению редакционно-издательского совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 7 от 22.12.2011 г.

Авторы: старший преподаватель кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова» **И.С. Борисевич**; преподаватель кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова» **С.С. Стугарева**

Рецензент:
доцент кафедры фармацевтической химии УО «ВГМУ», кандидат фармацевтических наук *А.К. Жерносек*

Борисевич, И.С.
Б82 Физическая и коллоидная химия : практическое пособие / И.С. Борисевич, С.С. Стугарева. – Витебск : УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2012. – 50 с.

Практическое пособие подготовлено в соответствии с учебной программой по дисциплине «Физическая и коллоидная химия». В нем кратко рассмотрены теоретические вопросы курса, приведены лабораторные работы. Издание будет способствовать более полному усвоению материала, осознанному выполнению лабораторного практикума.

Предназначается для студентов, обучающихся по специальностям 1-02 04 04-01 Биология. Химия, 1-33 01 01 Биоэкология, 1-31 01.01 Биология (научно-педагогическая деятельность).

УДК [544+544.77](075.8)
ББК 24.5я73+24.6я73

© Борисевич И.С., Стугарева С.С., 2012
© УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2012

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях возрастает необходимость значительного повышения практического уровня преподавания химических дисциплин. Согласно типовой учебной программе по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» студенты должны уметь: работать с измерительными приборами для определения физико-химических характеристик; планировать и проводить эксперимент для определения заданных физико-химических характеристик, проводить математическую обработку и интерпретацию полученных данных; проводить теоретический расчет важнейших термодинамических, кинетических и электрохимических параметров.

Исходя из вышесказанного, сформирован следующий перечень контролируемых практических навыков:

1. умение планировать эксперимент на основе методических указаний;
2. умение готовить к работе измерительные приборы, понимание принципов их работы;
3. умение получать с помощью измерительных приборов экспериментальные данные, проводить их математическую обработку, строить графики, находить неизвестные величины расчетным и графическим методом, формулировать выводы;
4. умение предсказывать на основе термодинамических, кинетических и электрохимических параметров возможность протекания процесса, его скорость, выход продукта.

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

Прежде чем приступить к выполнению работы, студент должен изучить соответствующий раздел теоретического курса, ознакомиться с устройством и назначением используемого в работе оборудования, уяснить цель работы и методику эксперимента. Перед началом работы преподаватель проверяет готовность студента к практикуму, проводит собеседование и принимает решение о возможности допуска студента к эксперименту.

Выполнив работу, студенты оформляют в рабочем журнале отчет о работе и предъявляют его преподавателю. Отчет должен содержать следующие элементы: название и цель работы; краткое изложение основных теоретических положений, на которых базируется данная работа; краткое описание порядка выполнения работы; результаты эксперимента в виде таблиц, куда заносятся все экспериментальные данные и результаты расчетов. В случае необходимости графической интерпретации полученных результатов к отчету прилагаются графики, выполненные в оптимальном масштабе. Вывод о проделанной работе, должен соответствовать полученным результатам. Если обнаружены отклонения от теоретических закономерностей, указываются их предполагаемые причины и рассчитываются погрешности.

При выполнении лабораторных работ студенты обязаны строго соблюдать правила безопасного поведения. Студенты, нарушающие эти правила, могут быть отстранены от выполнения лабораторных работ.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает превращение энергии в химических процессах и энергетические характеристики веществ.

Термодинамической **системой** называется совокупность тел, находящихся в тепловом и механическом взаимодействии между собой, и отделенных от окружающей среды некоторой реальной или воображаемой границей раздела.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой, как веществом, так и энергией называют **открытыми**, обменивающиеся только энергией – **закрытыми**, а не обменивающиеся ни тем, ни другим – **изолированными**.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её **термодинамическое состояние**. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, называются **параметрами состояния**. Опытным путем установлено, что для однозначной характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число параметров, называемых **независимыми**; все остальные параметры рассматриваются как **функции независимых параметров**. В качестве независимых параметров состояния обычно выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру, давление, концентрацию и т.д.

Различают **экстенсивные** (емкостные) и **интенсивные свойства** системы. Первые количественно пропорциональны массе: вес, общий объем системы; вторые, численно не зависят от массы: температура, давление, мольный объем.

Термодинамические функции делят на **функции состояния** и **функции перехода**. Значение функций состояния зависит только от начального и конечного состояния системы. Значение функций перехода зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменения хотя бы одного параметра состояния) есть **термодинамический процесс**.

Первый закон термодинамики есть закон сохранения энергии изолированной системы. Он представляет собой постулат и утверждает, что теплота δQ , сообщенная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии dU и на совершение работы против внешнего давления $\delta A = PdV$: $\delta Q = dU + \delta A$.

Рассмотрим частные случаи приложения первого начала термодинамики:

$V = \text{const}$, тогда $\delta Q_V = dU$, $Q_V = \Delta U$;

$P = \text{const}$, тогда $\delta Q_P = dU + PdV = d(U + PV)$.

Введем новую функцию состояния системы – **энтальпию** (H), тождественно равную $H=U+PV$. Тогда $Q_P = \Delta H$.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – **термохимии**. Основным законом термохимии является **закон Гесса**, являющийся частным случаем первого закона термодинамики: тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса.

Тепловой эффект химической реакции в общем виде равен разности алгебраических сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum (n_i \Delta H_{обр.})_{продуктов} - \sum (n_i \Delta H_{обр.})_{исх.веществ}$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности алгебраических сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum (n_i \Delta H_{сгор.})_{исх.веществ} - \sum (n_i \Delta H_{сгор.})_{продуктов}$$

Для вычисления теплового эффекта при температуре, отличающейся от 25⁰С, надо знать зависимость теплового эффекта от температуры. Эта зависимость может быть найдена с использованием понятия теплоемкость.

Теплоемкость (С) – количество теплоты, которое необходимо сообщить системе, чтобы изменить температуру на один градус в условиях отсутствия в системе полезной работы. Различают **удельную теплоемкость** (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К) и **молярную теплоемкость** (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1К). $C_{мол} = C_{уд} \cdot M$.

Средняя теплоемкость – показывает отношение теплоты к температурному интервалу: $\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$. **Истинная теплоемкость** получается из средней

теплоемкости при стремлении к нулю температурного интервала: $C = \frac{\delta Q}{dT}$.

Изобарная теплоемкость (C_p) определяет зависимость энтальпии от температуры. **Изохорная теплоемкость** (C_v) определяет зависимость внутренней энергии от температуры.

$$C_p = \frac{dH}{dT}; C_v = \frac{dU}{dT}$$

Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает **закон Кирхгоффа**: температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p; \left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v$$

Второй закон термодинамики, как и первый закон, является постулатом. Он устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов. Следует подчеркнуть, что второй закон имеет очень много формулировок. Условно их можно классифицировать на две категории. Постулаты первой категории отражают неравноценность теплоты и работы, как форм передачи энергии. Они возникли в результате анализа тепловых машин. Из формулировок этой категории наиболее общая принадлежит Клаузиусу: теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к горячему.

В формулировках второй категории отражено иное направление использования принципа второго закона термодинамики. Центр внимания в них сосредоточен на энтропии и ее свойствах. Например, энтропия является однозначной функцией состояния.

Итак, второй закон термодинамики – постулат. Постулируются следующие положения: существует некоторая функция – энтропия, определяемая соотношением $dS \geq \delta Q/T$ (знак равенства относится к обратимым, больше – к необратимым процессам) и обладающая следующими свойствами: а) энтропия – функция состояния, б) энтропия – аддитивна. Обычно добавляется и третье свойство: в

изолированной системе $dS \geq 0$, хотя по своему содержанию оно не постулируется, а является следствием выше рассмотренных положений.

Таким образом, в изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, а равновесию соответствует максимальное значение энтропии.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютное значение. Определение абсолютного значения энтропии стало возможным после того, как Планк (1911 г.) сформулировал свой постулат, носящий название **третьего закона термодинамики**: энтропия совершенного кристалла при абсолютном нуле равна нулю. При абсолютном нуле достигается полная упорядоченность.

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции; оно может быть рассчитано по уравнению: $\Delta S = \sum (n_i S_i)_{\text{продуктов}} - \sum (n_i S_i)_{\text{исх. веществ}}$.

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: **изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)** и **изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)**.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах. Необратимому процессу (самопроизвольной реакции) соответствует отрицательное изменение свободной энергии ($\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$). Если изменение свободной энергии равно нулю, то начальное и конечное состояния существуют в равновесии. Если изменение свободной энергии больше нуля, то самопроизвольно идет обратная реакция.

В открытой системе направление и предел протекания процесса определяется функция состояния – химический потенциал (μ_i):

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P,T}; \quad \mu_i = \left(\frac{dF_i}{dn_i} \right)_{V,T}.$$

Вещество самопроизвольно может переходить из фазы, в которой химический потенциал больше, в фазу, в которой химический потенциал меньше, а равновесию соответствует равенство химических потенциалов каждого из веществ во всех фазах. Таким образом, основное условие самопроизвольного течения процесса в открытой системе это $\sum \mu_i dn_i < 0$, а равновесия $\sum \mu_i dn_i = 0$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Измерение тепловых эффектов химических процессов

Цель работы: изучить принципы калориметрии, методику выполнения калориметрических измерений; произвести термодинамические расчёты, связанные с энергетикой химических реакций.

Оборудование и реактивы: калориметр (в сборке); мерный цилиндр на

200 мл; мерные цилиндры на 50 мл; теххимические весы; фарфоровая ступка; CuSO_4 (тв., безводный); KCl (тв.); HCl , 1 М раствор; NaOH , 1 М раствор; дистиллированная вода

В основе калориметрических измерений лежат законы Гесса и Кирхгоффа. Содержание калориметрии – измерения теплоемкостей систем различного состава, тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, установление зависимости тепловых эффектов от параметров состояния.

Для измерения тепловых эффектов служат калориметры (или калориметрические системы). Калориметрическая система – это реактор, помещенный в оболочку (рис. 1).

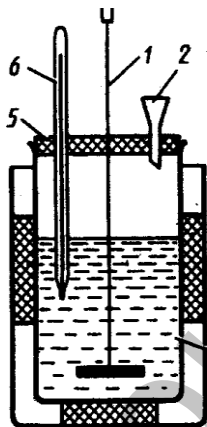


Рис. 1 – Калориметрическая установка: 1 – мешалка; 2 – воронка; 3 – калориметрический стакан; 4 – наружный сосуд; 5 – крышка; 6 – термометр

Калориметрический стакан (3) в котором проводятся различные процессы, помещают в толстостенный наружный сосуд (4). Это необходимо для того, чтобы теплота, выделяющаяся или поглощающаяся, не терялась в окружающую среду, а также не поступала из нее. Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между сосудами располагают прокладку. Сверху калориметр закрывается крышкой (5) из дерева или оргстекла с тремя отверстиями: для воронки (2), мешалки (1) и термометра (6) с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$. Мешалка может быть ручной или присоединена к электромотору, работающему от сети через автотрансформатор.

Теплоемкостью C_K калориметрической системы называют количество теплоты, требующееся для нагревания ее на один градус: $C_K = \Delta H / \Delta T$.

Если тепловой эффект измеряют с допустимой погрешностью в несколько процентов, C_K можно вычислять суммированием.

Изменение энтальпии вещества, находящегося в реакторе, повышает или понижает его температуру. Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением теплоемкостей калориметрической жидкости и всех соприкасающихся с ней частей калориметра: стакана, мешалки, термометра и др. Каждая из них равна произведению соответствующей удельной теплоемкости и массы $C_{P,i} m_i$, так что: $C_K = \sum C_{P,i} m_i$.

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется, за счет теплоты процесса, вследствие обмена со средой (оболочкой), нагревания или перемешивания. Таким образом, измеренное изменение температуры $\Delta T_{\text{изм}}$ отличается от истинного ΔT , отвечающего теплоте изучаемого процесса.

Характер теплообмена определяют по временному ходу температуры в течение каждого опыта. Поправку на теплообмен вводят либо аналитически, либо с помощью описываемого ниже графического метода Ланге–Мищенко. Если продолжительность опыта не превышает двадцати минут, то второй способ предпочтительнее.

Весь опыт делят на три периода: предварительный, продолжающийся не менее 5 минут, главный, с продолжительностью, зависящей от скорости реакции и скорости перемешивания, и заключительный, продолжительностью также не менее 5 минут.

Для построения графика зависимости изменения температуры от времени начинают перемешивание и записывают показания термометра через каждые 30 с.

Предварительный период начинают с момента, когда изменение температуры становится постоянным и не превышает $\pm 0,050-0,040$ °С/мин. Измерения при постоянном ходе температуры производят 10 раз через каждые 30 секунд. Через следующие 30 секунд проводят реакцию (например, смешивают жидкости). Во время этих операций иногда приходится пропустить запись температуры. Пропуск отмечают прочерком, и записывают следующий отсчет под своим порядковым номером.

Далее проводят определение теплового эффекта процесса. Температуру непрерывно продолжают отсчитывать через те же промежутки времени. За счет выделения или поглощения теплоты в процессе происходит резкое изменение температуры. Это – главный период калориметрического опыта.

По завершении главного периода вновь устанавливается равномерный ход температуры. Это – заключительный период калориметрического опыта, в течение которого производят еще 10 отсчетов по термометру через 30 секунд каждый.

Типичный вид температурной кривой правильно поставленного калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта показан на рис. 2.

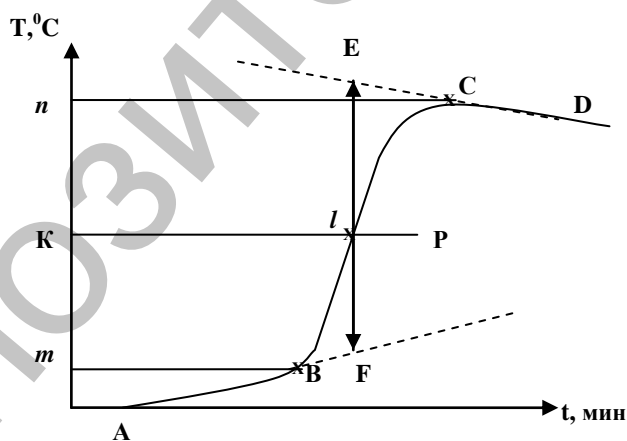


Рис. 2 – Графическое определение ΔT

При графическом определении ΔT на оси абсцисс откладывают время, в масштабе 1 см равен 1 мин, на оси ординат – температуру, выбор масштаба которой зависит от величины ΔT . Если $\Delta T \leq 1^\circ$, то 1° равен 10 см; если $\Delta T \geq 1^\circ$, то 1° равен 5 см. После того как на график нанесены все экспериментальные точки, получается кривая ABCD. Участок AB называется начальным периодом, BC – главным, CD – конечным.

Чтобы определить изменение температуры ΔT , не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода, продолжают AB и CD до пересечения с вертикальной прямой EF. Для этого точки m и n, соответствующие начальной и конеч-

ной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка mn проводят линию KP . Пересечение этой линии с кривой BC дает точку l , определяющую положение прямой EF . Тем самым к ΔT прибавляют величину, потерянную за счет охлаждения при теплообмене (точка E лежит выше точки D), и вычитают величину, приобретенную за счет нагревания при перемешивании и теплообмене (точка F лежит выше точки B). Таким образом, $\Delta T = EF$.

Часть 1. Определение постоянной калориметра **Последовательность выполнения работы**

Постоянная калориметра (K) – количество теплоты, необходимое для измерения температуры всех частей калориметра на 1°C (кДж/град.). Ее определяют по известной теплоте растворения хлорида калия. Для этого в фарфоровой ступке необходимо тщательно растереть примерно 5-6 г. хлорида калия. В калориметрический стакан налить 250 мл дистиллированной воды и, непрерывно перемешивая с помощью мешалки, в течение 5 минут наблюдать за изменением температуры воды в калориметре, записывая её значения через каждые 30 секунд.

На шестой минуте, не измеряя температуру, внести в калориметрическую ячейку хлорид калия. Начиная с седьмой минуты, сделать десять замеров температуры с тем же интервалом. После этого продолжать измерения через 30 секунд в течение ещё 5 минут.

Форма отчета и расчеты

1. Рассчитать удельную теплоту растворения хлорида калия (C_{KCl}) по формуле:

$$C_{\text{KCl}} = \frac{mQ_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}},$$

где m - масса соли, г; Q_{KCl} - молярная теплота растворения хлорида калия (18,828 кДж/моль); M_{KCl} - молярная масса хлорида калия (г/моль); ΔT - изменение температуры в процессе растворения (см. графическое определение ΔT).

2. Постоянную калориметра вычислить по формуле: $K = \frac{C_{\text{KCl}}}{\Delta T}$.

Часть 2. Определение теплового эффекта гидратации **Последовательность выполнения работы**

Тепловой эффект реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по энтальпиям растворения безводной соли и её кристаллогидрата, пользуясь законом Гесса.

Для определения теплового эффекта гидратации необходимо взвесить калориметрический стакан и налить в него 150 мл дистиллированной воды.

На теххимических весах отвесить 8 г безводного сульфата меди с точностью до 0,01 г. При взвешивании следует помнить, что безводный сульфат меди гигроскопичен.

Поместить калориметрический стакан с дистиллированной водой в калориметрическую ячейку и, непрерывно перемешивая с помощью мешалки, в течение 5 минут наблюдать за изменением температуры воды в калориметре, записывая ее значения через каждые 30 секунд.

На шестой минуте, не измеряя температуру, внести в калориметрическую ячейку безводный сульфат меди. Начиная с седьмой минуты, сделать десять замеров температуры с тем же интервалом. После этого продолжать измерения через 30 секунд в течение ещё 5 минут.

Форма отчета и расчеты

1. Количество теплоты, выделяющейся в калориметре (Q , Дж) рассчитать по формуле:

$$Q = [C_1 m_{ст} + C_2 (m_в + m_с)] \cdot \Delta T,$$

где C_1 – удельная теплоемкость стекла [0,753 Дж/(г·К)]; $m_{ст}$ – масса калориметрического стакана, г; C_2 – удельная теплоёмкость раствора [4,184 Дж/(г·К)]; $m_в$ – масса воды, г; ΔT – изменение температуры в процессе гидратации (см. графическое определение ΔT).

2. Тепловой эффект растворения ΔH рассчитать по формуле:

$$\Delta H = - \frac{Q \cdot M}{m_c \cdot 1000},$$

где M – молярная масса безводной соли; m_c – масса соли, г.

3. Энтальпию гидратации безводной соли $\Delta H_{гидратации}$, рассчитать исходя из того, что энтальпия растворения безводной соли является суммарной энтальпией гидратации безводной соли $\Delta H_{гидратации}$ и растворения полученного кристаллогидрата $\Delta H_{растворения}$ кристаллогидрата:

$$\Delta H_{растворения} \text{ безводной соли} = \Delta H_{гидратации} \text{ безводной соли} + \Delta H_{растворения} \text{ кристаллогидрата}$$

Следовательно, $\Delta H_{гидратации} = \Delta H_{растворения} \text{ безводной соли} - \Delta H_{растворения} \text{ кристаллогидрата}$

$$\Delta H_{растворения} (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -11,5 \text{ кДж/моль при } 20^\circ\text{C}.$$

4. Сравнить полученные данные $\Delta H_{гидратации}$ с табличными данными ($\Delta H_{гидратации} = -77,69$ кДж)

5. Оценить относительную погрешность эксперимента.

$$E_x = \frac{\Delta H_{теор} - \Delta H_{опыт}}{\Delta H_{теор}} \cdot 100\%$$

6. Полученные данные занести в таблицу.

$m_{ст}$, г	$m_в$, г	$m_с$, г	ΔT	Q , Дж	$\Delta H_{растворения}$ безводной соли, кДж/моль	$\Delta H_{гидратации}$, кДж/моль	E_x

Часть 3. Определение теплоты нейтрализации Последовательность выполнения работы

Взвесить калориметрический стакан, налить в него 50 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты и поставить стакан в калориметр. Непрерывно перемешивая с помощью мешалки, в течение 5 минут наблюдать за изменением температуры воды в калориметре, записывая ее значения через каждые 30 секунд.

Отмерить мерным цилиндром 50 мл 1 М раствора гидроксида натрия и на шестой минуте влить через воронку щёлочь в кислоту и, непрерывно перемешивая мешалкой, начиная с седьмой минуты, сделать десять замеров температуры с тем же интервалом. После этого продолжать измерения через 30 секунд в течение ещё 5 минут.

Охладить калориметрический стакан до комнатной температуры и взвесить калориметрический стакан вместе с раствором.

Форма отчета и расчеты

1. Количество теплоты, выделяющейся в калориметре (Q , Дж) рассчитать по формуле:

$$Q = (C_1 m_1 + C_2 m_2) \Delta T,$$

где C_1 – удельная теплоемкость стекла [0,753 Дж/(г·К)]; m_1 – масса калориметрического стакана, г; C_2 – удельная теплоёмкость раствора [4,184 Дж/(г·К)]; m_2 – масса раствора, г (массу раствора определить как разность масс калориметрического стакана с раствором и пустого стакана); ΔT – изменение температуры в процессе нейтрализации (см. графическое определение ΔT).

2. Тепловой эффект реакции нейтрализации (Дж/моль) рассчитать по формуле:

$$\Delta H = -\frac{Q}{n},$$

где n – число молей кислоты (для 1 М кислоты $n = V_K / 1000$).

3. Сравнить полученные данные ΔH с истинным значением теплоты нейтрализации.

Установлено, что реакция нейтрализации одного моля любой сильной одноосновной кислоты сильными основаниями в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом (при 298К незначительно отклоняющимся от -56,0 кДж/моль). Этот тепловой эффект отвечает реакции образования жидкой воды из гидратированных ионов водорода и гидроксид-ионов: $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O_{(ж)}$.

В водном растворе ион водорода – протон – находится в виде гидратированных ионов гидроксония $H_3O^+(aq)$ или других комплексов. Точное состояние протона в водном растворе неизвестно.

4. Оценить относительную погрешность эксперимента:

$$E_x = \frac{\Delta H_{теор} - \Delta H_{опыт}}{\Delta H_{теор}} \cdot 100\% .$$

5. Рассчитать изменение энтропии реакции нейтрализации по имеющимся справочным данным.

	H ₂ O(ж)	H ⁺ (aq)	OH ⁻ (aq)
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/моль·К	69,95	0	-10,75

6. Рассчитать энергию Гиббса реакции нейтрализации. Сделать вывод о соответствии найденной величины ΔG_T^0 самопроизвольному течению реакции нейтрализации.

7. Полученные результаты записать в таблицу.

Система (кислота + щёлочь)	m _{ст} , г	m _{р-ра} , г	ΔT	Q, Дж	ΔH _{нейтр} , кДж/моль	ΔS _T ⁰ , Дж/моль·К	ΔG _T ⁰ , кДж/моль	E _x

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения ее свойств. Образование раствора является комплексным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение, либо поглощение теплоты. При растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия.

Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и др.) и образование которых не сопровождается объемными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором.

Концентрация компонента в растворе может изменяться от нуля до некоторого максимального значения, называемого растворимостью компонента (S).

Растворимость – это концентрация компонента в насыщенном растворе.

Растворы неэлектролитов с мольной долей растворенного вещества менее 0,005 обладают рядом **коллигативных свойств**. К ним относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (первый закон Рауля: $P_i = P_i^0 X_i$); повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем (второй закон Рауля: $\Delta T_{зам} = Km$; $\Delta T_{кип} = Em$); осмотическое давление (уравнение Вант-Гоффа: $P_{осм} = CRT$).

Данные по повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания растворов можно использовать для расчета молекулярной массы растворенного вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{\Delta T_{зам} \cdot g_1}, \quad M = \frac{1000 \cdot E \cdot g_2}{\Delta T_{кип} \cdot g_1}.$$

где g_1 – масса растворителя в граммах, g_2 – масса растворенного вещества в граммах; K – криоскопическая постоянная растворителя (равна понижению температуры замерзания раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя); E – эбуллиоскопическая постоянная растворителя (равна повышению температуры кипения раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя).

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – **растворов электролитов**. Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф ввел в уравнения для растворов электролитов поправку – **изотонический коэффициент (i)**:

$$P_{осм} = iCRT; \quad \Delta T_{зам} = iKm; \quad \Delta T_{кип} = iEm.$$

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие **степень диссоциации** (α), которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул.

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0,3$), средней силы ($0,03 < \alpha < 0,3$) и слабые ($\alpha \leq 0,03$).

Процесс диссоциации **слабых электролитов** является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой **константой диссоциации (K)**. По закону **разбавления Оствальда**:

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

Для разбавленных растворов $\alpha \rightarrow 0$, следовательно $(1-\alpha) \rightarrow 1$. Тогда получаем: $K = \alpha^2 C$.

Степень диссоциации слабого электролита связана с изотоническим коэффициентом следующей зависимостью: $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$, где n – число ионов, на которые распадается одна молекула электролита.

Константа растворимости представляет собой частный случай константы равновесия.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из малорастворимого соединения A_mB_n , находящегося в осадке и насыщенного раствора этого вещества. Будем считать, что данное вещество имеет ионную кристаллическую решетку, является сильным электролитом и переходит в раствор только в виде сольватированных ионов A^{x+} и B^{y-} . В рассматриваемой системе имеется следующее фазовое равновесие: $A_mB_n \downarrow \leftrightarrow mA^{x+} + nB^{y-}$

Как и любое равновесие, данный процесс можно описать константой химического равновесия. Так как активность осадка равна 1, поэтому $a_A^m a_B^n = K_S^0$.

Таким образом, при постоянной температуре произведение активностей ионов малорастворимого электролита (в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам) в его насыщенном растворе является для данного растворителя величиной постоянной и называется **термодинамическим произведением растворимости (константой растворимости)**.

Термодинамическое произведение растворимости подходит для описания идеальных систем, либо систем близких к идеальным (нулевая или очень малая ионная сила, отсутствие побочных реакций). На практике чаще используют **концентрационное произведение растворимости**, которое может быть реальным ($K_S = [A]^m [B]^n$) и условным ($K_S' = C_A^m \cdot C_B^n$).

По величине произведения растворимости, как и по величине любой константы равновесия, можно определить, достигла система состояния равновесия или нет. Если произведение концентраций (активностей) ионов, взятых в степенях равных стехиометрическим коэффициентам, окажется меньше величины произведения растворимости данного электролита, то в системе будет преобладать про-

цесс растворения этого вещества, а если больше – то процесс образования осадка. Если же это произведение окажется равным произведению растворимости, то система находится в состоянии равновесия.

Предположение, что в растворе сильного электролита также существует динамическое равновесие между молекулами и ионами, как и у слабых электролитов, оказалось ошибочным. Качественная теория сильных электролитов была разработана П. Дебаем и Г. Хюккелем.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятия **активность**. Отношение активности вещества в данном растворе к его концентрации называется **коэффициентом активности**.

Для характеристики активности электролитов используют следующие коэффициенты активности: **среднеионный** (y_{\pm}) – можно определить экспериментально и **индивидуальные** коэффициенты активности – можно только рассчитать.

Величина, которая учитывает влияние концентрации (C) и заряда (z) всех ионов, присутствующих в растворе, на активность растворенного вещества, называется **ионной силой** (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2.$$

Универсального уравнения, с помощью которого можно было бы рассчитать коэффициент активности любого электролита при любой величине ионной силы, не существует. Для описания зависимости коэффициента активности от ионной силы в очень разбавленных растворах (до $I < 0,01$) можно использовать **предельный закон Дебая-Хюккеля**:

$$\lg y_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I},$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при $T=298\text{K}$; $A=0,511$).

Данное уравнение может быть использовано и для расчета коэффициентов активности отдельных ионов: $\lg y_i = -Az_i^2\sqrt{I}$.

Для расчёта коэффициентов активности при ионных силах порядка 0,01 – 0,1 можно использовать **расширенное уравнение Дебая-Хюккеля**:

$$\lg y_{\pm} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}; \quad \lg y = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}},$$

где $B \approx 0,328$ при $T = 298\text{ K}$, a – эмпирическая константа, характеризующая размер ионной атмосферы.

При более высоких значениях ионной силы (до 1) количественную оценку коэффициента активности можно проводить по **уравнению Дэвиса**:

$$\lg y_{\pm} = -Az_+z_-\left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I\right]; \quad \lg y = -Az^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I\right].$$

В данном уравнении константа a принята равной 3,05, поэтому произведение Ba равно 1. Фактор $0,2I$ учитывает образование ионных пар, изменение диэлектрической проницаемости и др.

В ещё более концентрированных растворах начинают сильно проявляться индивидуальные особенности ионов, поэтому уравнения, описывающего экспериментальные данные для таких растворов, нет.

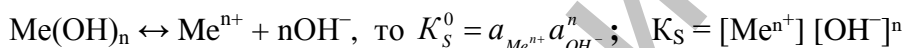
Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода).

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно величину, обратную удельному сопротивлению – **удельную электропроводность**. Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие **молярной электропроводности раствора**. Вклад различных ионов в электропроводность проводника может быть неодинаков. Доля тока, переносимая данным ионом, называется **числом переноса**.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение произведения растворимости малорастворимых гидроксидов металлов с помощью рН-метра

Для разбавленных растворов существует линейная зависимость между активностью металла в растворе и рН среды. Если предположить, что недиссоциированный гидроксид металла $\text{Me}(\text{OH})_n$ в растворе находится в равновесии с ионами по схеме:



Выразим активность ионов OH^- из формулы: $K_W^0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$, где K_W^0 – ионное произведение воды. Тогда $K_S^0 = a_{\text{Me}^{n+}} (K_W / a_{\text{H}_3\text{O}^+})^n$.

Прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg K_S^0 = \lg a_{\text{Me}^{n+}} + n \lg K_W - n \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Так как $pH = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, можно записать $\lg K_S^0 = \lg a_{\text{Me}^{n+}} + n \lg K_W + npH$

Выразим величину рН из полученного выражения:

$$pH = \frac{1}{n} \lg K_S^0 - \frac{1}{n} \lg a_{\text{Me}^{2+}} - \lg K_W.$$

При $n = 2$ получим: $pH = \frac{1}{2} \lg K_S^0 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Me}^{2+}} - \lg K_W$.

Образование гидроксида металла в виде твёрдой фазы происходит после того, как рН достигнет определённого значения, которое называют рН образования гидроксида металла. Для экспериментального определения этой величины используют метод потенциометрического титрования раствора соли щёлочью. После каждого добавления щёлочи измеряют рН раствора на рН-метре, используя стеклянный электрод. Вначале обычно наблюдается постепенное увеличение рН до тех пор, пока не будет достигнута концентрация, соответствующая образованию малорастворимого гидроксида металла. Затем на кривой титрования появляется горизонтальный участок, так как добавляемая щёлочь расходуется на осаждение новых порций гидроксида металла, и продолжается до тех пор, пока все ионы металла в растворе не будут связаны с гидроксид-ионами (рис. 3).

Цель работы: получить осадки малорастворимых электролитов, определить рН их образования с помощью рН-метра и рассчитать величину произведения растворимости.

Оборудование и реактивы: рН-метр, магнитная мешалка, магнит, бюретка для титрования на 25мл, стаканы на 50мл, мерные цилиндры на 25 мл, 1 М раствор NaOH, 0,05 М растворы солей $MeCl_2$ или $MeSO_4$ ($Me - Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$).

Последовательность выполнения работы

1. Подготовка рН-метра к работе.
 - Изучить инструкцию по работе с рН-метром.
 - Включить рН-метр в сеть переменного тока.
 - Установить переключатель в положение “рН”.
 - Настроить рН-метр по буферным растворам (эту операцию необходимо выполнить в присутствии преподавателя или лаборанта).
 - По окончании работы электроды для измерения рН должны оставаться погруженными в дистиллированную воду или в 0,1 М раствор хлороводородной кислоты.
2. Определение рН образования осадка малорастворимого гидроксида методом потенциометрического титрования.
 - Заполнить бюретку 1 М раствором гидроксида натрия.
 - Налить в стакан на 50 мл раствор выбранной соли (25 мл), погрузить в него магнит и установить стакан на магнитную мешалку.
 - Погрузить в стакан электроды рН-метра, следить, чтобы шарик стеклянного электрода полностью находился в жидкости.
 - Включить мешалку. Отрегулировать скорость вращения магнита так, чтобы обеспечить интенсивное перемешивание раствора. При этом шарик стеклянного электрода должен находиться в растворе.
 - Определить рН раствора соли с помощью нажатия кнопки рН на передней панели рН-метра.
 - Из бюретки при непрерывном переменном перемешивании магнитной мешалкой добавлять в стакан по 0,1 мл раствора щёлочи, измеряя при этом рН раствора. На время измерения можно выключать магнитную мешалку, если она создаёт помехи при измерении рН.
 - В начальный и конечный период титрования раствор щелочи добавлять малыми порциями; рН раствора измерять после добавления каждой новой порции щелочи.
 - Титрование провести дважды.
 - После окончания титрования слить оттитрованный раствор из стакана, промыть электроды, магнит и бюретку, погрузить электроды в дистиллированную воду или в 0,1 М раствор HCl.

Форма отчета и расчеты

1. Построить кривую титрования раствора соли металла щелочью в координатах $pH = f(V_{щ})$. Примерный ход кривой представлен на рис. 3. Горизонтальная площадка кривой **а-б** соответствует рН образования гидроксида металла.
2. Из найденного по графику значения рН образования осадка рассчитать концентрацию $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$:

$$pH = -\lg [H_3O^+]; [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

3. По уравнению реакции образования малорастворимого гидроксида
 $Me^{2+} + 2OH^- = Me(OH)_2 \downarrow$
рассчитать концентрацию ионов Me^{2+} , перешедших в осадок. Для этого необхо-

можно определить количество щелочи, пошедшей на образование осадка (объем щелочи определяется отрезком **в-г** на оси абсцисс титрования).

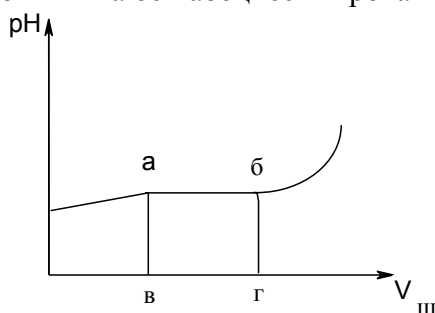


Рис. 3 – Примерный ход кривой потенциометрического титрования соли металла щелочью

4. Рассчитать равновесную концентрацию ионов Me^{2+} (моль/л) как разность между их исходной концентрацией и концентрацией ионов Me^{2+} , вступивших в реакцию (перешедших в осадок).

5. Зная анион, входящий в состав соли, и концентрацию ионов металла, рассчитать ионную силу раствора, средний коэффициент активности и сравнить его с табличным значением.

6. Вычислить произведение растворимости:

а) из рассчитанных равновесных концентраций $[OH^-]$ и $[Me^{2+}]$ по формуле:

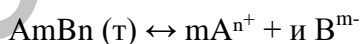
$$K_S = [Me^{n+}] [OH^-]^n$$

б) по полученным значениям pH образования гидроксида и активности металла по уравнению:

$$pH = \frac{1}{2} \lg K_S^0 - \frac{1}{2} \lg a_{Me^{2+}} - \lg K_w.$$

Объяснить различия в получении данных с точки зрения термодинамики растворов. Сравнить полученные данные с табличными значениями.

7. По значению произведения растворимости малорастворимого гидроксида вычислить его растворимость (S) если учесть, что в насыщенном растворе малорастворимого вещества существует равновесие между веществом в растворе и тем же веществом в осадке:



$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n}}$$

8. Полученные экспериментальные и расчетные данные занести в таблицу:

Соль	Концентрация соли, моль/л	Объем щелочи, пошедшей на образование гидроксида	pH раствора соли	pH образовавшегося гидроксида	Концентрация катионов металла Me^{2+} (моль/л)			Ионная сила раствора	Средний коэффициент активности	Произведение растворимости	Растворимость
					в исходном растворе	в осадке	в равновесии				

Таблицы физико-химических данных

Произведение растворимости малорастворимых веществ при 25⁰С

Вещество	Cu(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Zn(OH) ₂
K_s^0	$8,3 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$

Ионное произведение воды K_w при различных температурах

t ⁰ С	K _w · 10 ¹⁴	t ⁰ С	K _w · 10 ¹⁴	t ⁰ С	K _w · 10 ¹⁴
0	0,1139	18	0,5702	23	0,8668
5	0,1846	20	0,6809	24	0,948
10	0,2920	21	0,7422	25	1,008
15	0,4505	22	0,802	30	1,469

Значения коэффициентов активности ионов, рассчитанные согласно предельному уравнению Дебая-Хюккеля

Ионная сила	Коэффициент активности при заряде иона		
	1	2	3
0,0001	0,988	0,954	0,900
0,0005	0,974	0,900	0,789
0,001	0,963	0,862	0,715
0,002	0,949	0,810	0,623
0,003	0,938	0,773	0,560
0,004	0,928	0,743	0,512
0,005	0,920	0,717	0,473
0,006	0,913	0,695	0,440
0,007	0,906	0,675	0,412
0,008	0,900	0,656	0,388
0,009	0,894	0,640	0,366
0,01	0,889	0,625	0,347

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетикой химических процессов называют учение о скорости их протекания и о зависимости скорости реакции от различных факторов: концентрации реагирующих компонентов, температуры, влияния различных веществ. **Важнейшими понятиями** в кинетике являются: скорость реакции, константа скорости реакции, молекулярность и порядок реакции.

Молекулярность химической реакции равна числу молекул или других частиц, принимающих участие в элементарном акте реакции (различают моно-, би- и тримолекулярные реакции).

Скорость химической реакции – это реальная возможность протекания реакции, которая разрешена термодинамикой. Для гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ во времени в единице объема; для гетерогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ во времени на единице поверхности раздела фаз. Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и др.

Основной постулат химической кинетики утверждает, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях. Например, для реакции $aA+bB \rightarrow cC+dD$ можно записать:

$$V = k \cdot C_A^{n_1} C_B^{n_2} .$$

Коэффициент пропорциональности k есть **константа скорости химической реакции**. Константа скорости численно равна скорости данной реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны между собой и равны 1 моль/л. Она зависит от природы реагирующих веществ и от температуры.

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть **частный порядок реакции** по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции (n_1+n_2) представляет собой **общий порядок реакции**. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Методы определения порядка могут быть как **интегральными**, когда в основу определения кладется степень превращения, достигнутая за данное время, так и **дифференциальными** когда исходят из величины скорости реакции в различные моменты времени.

Приведем кинетические уравнения для необратимых реакций целого порядка.

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0 .$$

Кинетическое уравнение для реакций первого порядка выглядит следующим образом:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Еще одной кинетической характеристикой реакции является **период полупревращения ($t_{1/2}$)** – это время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной концентрацией. Для реакций первого порядка время полупревращения является величиной, не зависящей от начальной концентрации исходного вещества:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} .$$

Для реакций второго порядка в случае, когда концентрации исходных веществ одинаковы, кинетическое уравнение имеет вид:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) .$$

Период полупревращения $t_{1/2}$ для реакции второго порядка: $t_{1/2} = \frac{1}{k C_0}$.

Константа скорости реакции есть функция от **температуры**. Повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры на скорость реакции была сделана **Вант-Гоффом**, сформулировавшим следующее эмпирическое правило: при повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реак-

ции увеличивается в 2–4 раза. Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах он становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – **энергией активации**.

Уравнение Аррениуса устанавливает полуэмпирическую зависимость константы скорости химической реакции от температуры.

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right],$$

где A – постоянная интегрирования. Из уравнения Аррениуса нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя A , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

Энергию активации можно рассчитать, если найти экспериментально величины констант скорости реакции при двух температурах:

$$E_A = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \text{ где } T_2 > T_1.$$

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают положительный и отрицательный катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют **ингибированием**. Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется **катализатором**.

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при прохождении реакции через активированный комплекс с участием катализатора. Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом

Применение перекиси водорода во многих технологических процессах, медицине, биологических системах и других областях основывается на её окислительных свойствах.

Наиболее характерный для перекиси водорода экзотермический распад в кислой среде может быть представлен уравнением: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Данный процесс идет со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом. Катализаторами здесь могут быть ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , смешанные катализаторы:

$\text{CuSO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$ и многие другие. При соответствующем подборе условий реакция может протекать по первому или близкому к первому порядку. За ходом реакции наблюдают по измерениям объема выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции (**газометрический метод**). Поскольку все реактивы находятся в водном растворе (одна фаза), эти реакции могут служить примером гомогенной каталитической реакции.

Цель работы: определить кинетические параметры реакции (константа скорости реакции, период полупревращения), ее энергию активации; изучить влияния различных катализаторов в различных концентрациях, а также температуры на скорость разложения пероксида водорода.

Оборудование и реактивы: газометр (в сборке), стакан термостойкий на 500 - 1000 мл; термометр на 50°C ; 3 % раствор H_2O_2 ; растворы катализаторов (CuSO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) различной концентрации.

Последовательность выполнения работы

1. Подготовка газометра к работе.

- Наполнить газометр (рис. 4) подкрашенной водой так, чтобы в градуированном цилиндре 2 ее уровень находился бы на нулевом делении. Уравнительный цилиндр 3 при этом должен быть почти пустым. В обоих цилиндрах вода должна остановиться на одинаковом уровне (по закону сообщающихся сосудов). Работу проводят при открытом на атмосферу кране 6.

- Проверить прибор на герметичность. Для этого плотно вставить пробку 5 в реакционный сосуд 1. Кран 6 закрыть, соединив, таким образом, реакционный сосуд с градуированным цилиндром 2 и опустить уравнительный цилиндр 3 на 15–20 см ниже его первоначального положения. При опускании уравнительного цилиндра 3 уровень воды в градуированном цилиндре 2 несколько понизится. Если через 1–2 минуты дальнейшего понижения не будет, прибор герметичен. Если не герметичен, надо выявить причину и устранить ее – проверить надежность всех соединений или заменить прибор.

- После проверки герметичности прибора, уравнительный цилиндр 3 поднять в первоначальное положение, отсоединить реакционный сосуд и установить уровень воды в градуированном цилиндре 2 на нулевом делении.

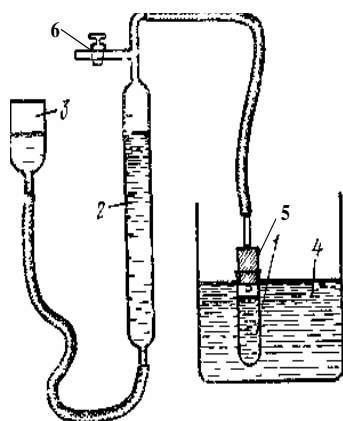


Рис 4 – Газометр: 1 – реакционный сосуд; 2 – градуированный цилиндр; 3 – уравнительный цилиндр; 4 – термостат; 5 – резиновая пробка; 6 – кран

2. Определение кинетических параметров реакции
 - Настроить на заданную температуру термостат, роль которого выполняет химический стакан 4.
 - Реакционный сосуд 1, наполненный раствором катализатора, поместить в термостат.
 - После термостатирования в сосуд 1 влить определенный объем пероксида водорода известной концентрации, раствор тщательно перемешать и сосуд закрыть пробкой 5 при открытом на атмосферу кране 6.
 - Переключением крана 6 соединить сосуд 1 и бюретку 2 и включить секундомер. Каждое следующее измерение объема в момент t производить при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде. В начале реакции, когда скорость процесса велика, измерения проводить через 2 минуты, затем интервалы времени могут быть увеличены до 5 минут (чем выше температура, тем меньше время между измерениями).
 - После того как реакция практически прекратится, реакционный сосуд поместить в кипящую водяную баню и выдержать в ней до полного разложения перекиси водорода (около 30 мин). Реакция считается законченной, если уровень газа в бюретке не изменяется. При кипячении на водяной бане уравнительный сосуд поддерживать в наиболее высоком положении.
 - После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд охладить до температуры термостата, выдержать в нем в течение 25–30 мин и при равенстве уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде измерить уровень жидкости в бюретке. Вначале уровень жидкости в бюретке изменяется медленно, так как выделяющийся кислород растворяется в этой жидкости (воде ли водном окрашенном растворе) до насыщения. Только после этого объем выделяющегося кислорода можно считать пропорциональным количеству разложившегося пероксида водорода. Поэтому при обработке экспериментальных данных за начало реакции следует принимать третье или четвертое измерение (т. е. измерение в условиях уже установившегося режима).
 - Аналогичным образом исследовать скорость разложения пероксида водорода при изменении температуры проведения опыта или концентрации катализатора.

Форма отчета и расчеты

1. Для более точных расчетов объем выделившегося газа в каждый момент времени (V_t) привести к нормальным условиям (н.у.). При этом температуру газа и раствора условно принять равными температуре окружающего воздуха (комнатная температура). Атмосферное давление измерить с помощью барометра. Давление газа определить по формуле: $P = P_{амм} - P_{H_2O}$, где P_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; оно может быть условно равно давлению пара над водой.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям в каждый момент времени вычислить по формуле:

$$V_{n(t)} = \frac{273 \cdot (P_{амм} - P_{H_2O}) \cdot V_t}{(273 + t) \cdot 101,3}, \text{ где } t - \text{температура опыта, } ^\circ\text{C}.$$

2. Константу скорости вычислить аналитическим путем по уравнению:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t},$$

где V_{∞} – объем кислорода, выделившегося при полном разложении перекиси водорода, мл; V_t – объем кислорода, выделившегося к моменту времени t , мл; t – время от начала опыта, мин.

Теоретический объем кислорода (V_{∞}), выделившийся при полном разложении перекиси водорода рассчитать по уравнению: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$.

3. Период полупревращения для реакции первого порядка рассчитать по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,639}{k_1}.$$

4. Рассчитать энергию активации по формуле:

$$E_A = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \text{ где } T_2 > T_1.$$

5. Полученные данные занести в таблицу:

Номер измерения	Время от начала реакции	Объем выделившегося кислорода v_{∞} , мл	Объем выделившегося кислорода v_t (н.у.), мл	Скорость реакции (w_t), мл/мин	$\lg w_t$	$v_{\infty} - v_t$	$\lg (v_{\infty} - v_t)$	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	$k_{\text{ср}}, \text{ мин}^{-1}$	$\ln k_{\text{ср}}$	$\frac{1}{T}$	Период полупревращения ($t_{1/2}$), мин	Энергия активации (E_A), кДж
$T_1 =$													
1													
2													
⋮													
$T_2 =$													
1													
2													
⋮													

6. По опытным данным построить графики зависимости:

а) разности объемов кислорода от времени [$v_{\infty} - v_t = f(t)$] (на оси абсцисс откладывать время в минутах); скорость реакции определяют по тангенсу угла наклона касательной к кривой $(v_{\infty} - v_t) = f(t)$ к оси времени;

б) логарифма скорости реакции через различные промежутки времени от логарифма разности объемов выделенного кислорода [$\lg w_t = f \lg (v_{\infty} - v_t)$];

в) логарифма разности объемов кислорода от времени $\lg (v_{\infty} - v_t) = f(t)$. Последние два графика использовать для определения порядка реакции. Далее рассчитать константу скорости реакции по графику $\lg (v_{\infty} - v_t) = f(t)$ и сравнить с константой, вычисленной аналитическим путем.

г) логарифма константы скорости реакции от величины $1/T$ ($\ln k_{cp} = f(1/T)$) для нахождения энергии активации.

Таблицы физико-химических данных

Зависимость плотности перекиси водорода от концентрации при 18⁰С

w, %	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\rho_{H_2O_2}$, г/л	1002,2	1009,8	1013,1	1020,4	1027,7	1035,1	1042,5	1049,9	1057,4
w, %	18	20	22	24	26	28	30	35	40
$\rho_{H_2O_2}$, г/л	1064,9	1072,5	1080,2	1088,0	1095,0	1104,0	1112,2	1132,7	1153,6

Давление насыщенного пара воды при различных температурах

t, С ⁰	15	16	17	18	19	20
P, мм.рт.ст.	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48	17,53
P, кПа	1,70519	1,81718	1,93117	2,06382	2,19715	2,33713
t, С ⁰	21	22	23	24	25	26
P, мм.рт.ст.	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21
P, кПа	2,48646	2,69378	2,80909	2,98375	3,16773	3,36105

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – это раздел физической химии, который изучает химические процессы, протекающие под действием электрического тока и процессы генерирования электрической энергии, происходящие в результате протекания химических реакций.

Устройство, в котором химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую энергию, называется **химическим источником тока** или **гальваническим элементом**. Реакции, протекающие с участием электронов на поверхности электродов, называются **электрохимическими**. Разность потенциалов электродов равна напряжению или **электродвижущей силе (ЭДС)** гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



Если рассмотреть гальванический элемент, то в пределах каждой проводящей фазы электрический потенциал имеет постоянное значение, однако на границе фаз потенциал скачком изменяет свое значение. Скачок потенциала на границе металл – раствор называется **абсолютным электродным потенциалом**.

Стандартный электродный потенциал – это величина, равная ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода.

Проводя измерения ЭДС при различных температурах, можно вычислить термодинамические величины по следующим уравнениям:

$$\Delta G = -zFE; \quad dS = zF \left(\frac{dE}{dT} \right); \quad dH = -zFE + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right).$$

Основное уравнение, используемое для расчета ЭДС гальванического элемента (**уравнение Нернста**) приведем для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}.$$

Это уравнение показывает зависимость ЭДС от температуры и состава раствора. Для расчета величины ЭДС при $T = 298\text{K}$, после подстановки в уравнение Нернста постоянных величин и переходя к десятичному логарифму получим:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}.$$

Данное уравнение используется и для расчета величины потенциалов отдельных электродов.

Классификация электродов.

1. Металлические электроды или электроды первого рода ($\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$)

Уравнение Нернста для них имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+} / \text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+} / \text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}$$

2. Амальгамные электроды ($\text{Hg}, \text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$).

$$\varphi_{\text{Me}^{z+} / \text{Me}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{Me}^{z+} / \text{Me}, \text{Hg}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}(\text{Hg})}}$$

3. Газовые электроды ($\text{Pt}, \frac{1}{2}\text{H}_2 | \text{H}^+$). $\varphi_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}$

4. Электроды второго рода ($\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{насыщ.}}$). $\varphi_{\text{ХС}} = \varphi_{\text{ХС}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Электроды второго рода обладают высокой стабильностью потенциала и используются в качестве **электродов сравнения**.

5. Электроды третьего рода ($\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{PbCl}_2 | \text{Pb}^{2+}$). $\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$.

6. Окислительно-восстановительные электроды ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$).

$$\varphi_{\text{RO}} = \varphi_{\text{RO}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}^-}}{a_{\text{Red}}}$$

7. **Ионоселективные или мембранные электроды** – это электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал–электролит зависит от активности определяемого иона в растворе. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов. К числу мембранных электродов относят электроды для определения концентраций различных ионов и стеклянный электрод, используемый для определения концентрации ионов водорода и, следовательно, для определения pH раствора. Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{СТ}} = \varphi_{\text{СТ}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{СТ}}^{\circ} - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Существуют два типа электрохимических цепей: **химические** цепи, которые в свою очередь подразделяются на **простые** и **сложные**, и **концентрационные** цепи, которые в свою очередь подразделяются на **концентрационные цепи с переносом** и **без переноса**.

Потенциометрический метод анализа – основан на изменении ЭДС обратимых гальванических элементов. Гальванический элемент состоит из двух электродов. Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов, носит название **индикаторного** электрода (ионоселективные электроды, хингидронный, стеклянный электроды). Значение величины потенциала индикаторного электрода находят, сравнивая с величиной потенциала другого электрода, который принято называть **электродом сравнения**. Его потенциал не должен изменяться от изменения концентрации определяемых ионов. Таким условием отвечают стандартный водородный электрод, хлорсеребряный электрод.

Для определения потенциала индикаторного электрода его соединяют с электродом сравнения и полученную ячейку присоединяют к измерительному прибору (потенциометру). Различают метод **прямой потенциометрии** и **потенциометрическое титрование**.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на непосредственном измерении равновесного потенциала и нахождении активности ионов в растворе. Потенциометрическим методом определяют рН раствора, используя в качестве индикаторного стеклянный электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод.

$$E = \varphi_{ХС}^0 - [\varphi_{Ст}^0 - mрН]; \quad рН = \frac{E - \varphi_{ХС}^0 + \varphi_{Ст}^0}{m}.$$

При потенциометрическом титровании измеряют величину потенциала электрода в процессе протекания химической реакции (после добавления каждой порции титранта). Конечную точку титрования определяют по скачку потенциала электрода.

Устройство, в котором за счет подводимой извне электрической энергии совершаются химические превращения, называется **электролизером** или **электролитической ванной**. **Электролиз** – окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах в растворе электролита при прохождении через него электрического тока. Между количествами участвующих в электрохимических реакциях веществ и количеством электричества, прошедшего через цепь существуют соотношения, выражающиеся законами Фарадея.

Математическая запись законов Фарадея представлена формулой:

$$m = \frac{M}{zF} It,$$

где m – масса вещества, выделяющаяся при электролизе (г); M – молекулярная масса данного вещества, z – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, I (А) – сила тока, t (с) – время электролиза.

Мерой скорости электрохимической реакции является плотность тока (j), т.е. количество электричества, проходящее в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз или, иначе, сила тока (I) на единицу поверхности раздела фаз (S). Для расчета скорости электрохимической реакции используют формулу:

$$\nu = \frac{I}{SzF} = \frac{j}{zF}.$$

Из данного уравнения следует, что скоростью электрохимической реакции можно управлять, установив определенную силу тока в электрохимической цепи.

Часто в практике за счет протекания побочных реакций на электродах выделяется меньшее количество веществ, чем вычислено по законам Фарадея. Для оценки потерь используют **выход по току** (γ) – это отношение количества вещества, полученного опытным путем, к теоретически рассчитанному по законом Фарадея.

Кинетика электрохимических реакций подчиняется всем законам кинетики химических гетерогенных реакций. Особенность их механизма заключается в том, что в этих реакциях происходит перенос заряженных частиц в электрическом поле, поэтому на скорость этих реакций оказывает влияние потенциал электрода.

Коррозией называют самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания разделяют химическую и электрохимическую коррозию. Особо выделяют микробиологическую и радиационную коррозию.

Химическая коррозия протекает в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии, различают: химическую коррозию в жидкостях не электролитах и химическую газовую коррозию.

Электрохимическая коррозия характерна для сред с ионной проводимостью (водных растворов солей, кислот и щелочей, морской и пресной воды, почвы, атмосферы любого влажного газа, плазмы). Наиболее распространенный случай электрохимической коррозии – коррозия при контакте двух металлов.

Скорость коррозии зависит от множества одновременно действующих факторов. Ее можно выражать различными способами.

1. Массовый показатель ($K_{масс}$) скорости коррозии представляет собой потерю массы (Δm) в единицу времени (τ), отнесенную к единице поверхности (S) испытуемого образца:

$$K_{масс} = \frac{\Delta m}{\tau S} \quad (\text{г/м}^2 \cdot \text{сут}).$$

2. Глубинный показатель (Π) скорости коррозии характеризует среднюю глубину (h) разрушения металла в единицу времени:

$$\Pi = \frac{h}{\tau} \quad (\text{мм/год}).$$

Выражение, устанавливающее связь между массовым и глубинным показателями скорости коррозии выглядит следующим образом (массовый показатель выражен в $\text{г/м}^2 \cdot \text{сут}$; плотность металла в кг/м^3):

$$\Pi = \frac{K_{масс} \cdot 365}{\rho}.$$

3. Объемный показатель ($K_{об}$) скорости коррозии используется реже. Он равен объему (V) поглощаемого или выделяемого при коррозии газа (чаще всего O_2 , или H_2), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{об} = \frac{V}{S\tau} \quad (\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}).$$

Защита от коррозии – это комплекс мер, закладываемых на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций. В связи с этим защиту можно осуществлять путем воздействия либо на материал, либо на конструкцию, либо на саму коррозионную среду. Выбор способа защиты определяется его эффективностью и экономической целесообразностью. Все способы защиты можно условно подразделить на следующие направления: 1) рациональное конструирование изделий; 2) легирование металлических материалов; 3) изменение свойств коррозионной среды, 4) электрохимическая защита; 5) защитные покрытия и консервация.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение концентрации бромид-ионов в растворе с помощью бромидселективного электрода

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это класс электродов, обладающих избирательным откликом на определенный ион, независимо от того, какие еще ионы присутствуют в растворе. Специфичность ИСЭ определяется использованием в качестве мембраны электродоактивных веществ, в состав которых входит тот же элемент, концентрацию которого необходимо определить в растворе. Так, при определении концентрации бромид-ионов используют бромидселективный электрод, мембрана которого изготовлена из поликристаллической смеси $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{S}$. При практическом определении концентрации (активности) с помощью ИСЭ необходимо создать гальванический элемент, в который помимо ИСЭ входил бы электрод сравнения (как правило, это хлорсеребряный электрод), а также регистрирующий прибор для измерения ЭДС (цифровой вольтметр) (рис.5).

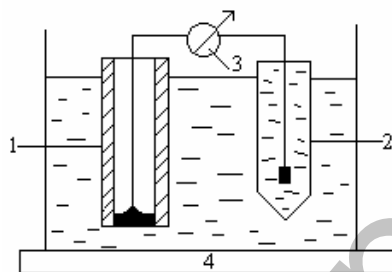


Рис. 5 – Схема гальванического элемента: 1 – ионоселективный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – регистрирующий прибор; 4 – магнитная мешалка

ЭДС такого гальванического элемента зависит от активности определяемых ионов (a_X) и может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg a_X,$$

Более строгим уравнением, которое учитывает влияние мешающих ионов, является уравнение Никольского В.П.:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg(a_X + K_{X/B} \cdot a_B),$$

где a_B – активность мешающих ионов; $K_{X/B}$ – коэффициент электродной селективности (количественная характеристика влияния мешающих ионов).

Помимо коэффициента селективности существует еще целый ряд аналитических характеристик, которые определяют качество ионоселективных электродов (предел обнаружения, нернстовская область чувствительности, область допустимых значений рН для функционирования ИСЭ; устойчивость к действию окислительно-восстановительных сред и др.)

Предел обнаружения – это та концентрация определяемого иона, которая может быть найдена с помощью данного ИСЭ (зависит от растворимости материала мембраны). Рассчитывают предел обнаружения с помощью, так называемого правила $18/z$. Суть его в следующем: на графике (рис. 6) отмечают точку, которая находится на расстоянии $18/z$ мВ (z – заряд определяемого иона) на отрезке являющимся продолжением линейного участка градуировочного графика. Концентрация, отвечающая этой точке, и является пределом обнаружения. Для бромид-ионов эта точка находится на расстоянии 18 мВ т.к. $z=1$.

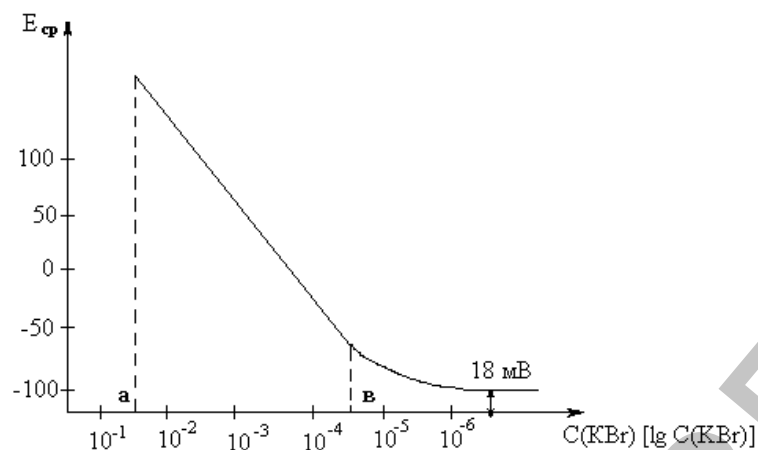


Рис 6 – Нахождение аналитических характеристик ионселективного электрода с помощью градуировочного графика

Нернстовская область чувствительности – оценивается интервалом концентраций (активностей), при которых ЭДС гальванического элемента линейно зависит от логарифма активности определяемых ионов (отрезок **а–в** на рис. 6).

Цель работы: изучить метод ионометрии, построить градуировочный график и по нему определить основные аналитические характеристики (предел обнаружения и область нернстовской чувствительности) ионселективного электрода и концентрацию бромид-ионов в исследуемых растворах.

Оборудование и реактивы: ИСЭ; электрод сравнения; цифровой вольтметр; химический стакан на 100 мл; магнит; магнитная мешалка; промывалка с дистиллированной водой; стандартные растворы бромида калия с молярными концентрациями $C_{\text{KBr}} = 10^{-1}$; $C_{\text{KBr}} = 10^{-2}$; $C_{\text{KBr}} = 10^{-3}$; $C_{\text{KBr}} = 10^{-4}$; $C_{\text{KBr}} = 10^{-5}$; растворы бромида калия с неизвестными концентрациями $C_{\text{KBr}} = X_1$; $C_{\text{KBr}} = X_2$.

Последовательность выполнения работы

1. Собрать установку как показано на схеме (рис. 5).
2. Используя 5 стандартных растворов бромида калия построить градуировочный график. Для этого проделать следующие операции:
 - включить цифровой вольтметр;
 - налить в стакан (предварительно поместив в него магнит) до метки раствор ($C_{\text{KBr}} = 10^{-1}$ моль/л)
 - подставить стакан с раствором под электроды, после чего поставить его на магнитную мешалку;
 - включить магнитную мешалку;
 - нажать кнопку «I» цифрового вольтметра;
 - записать показания вольтметра;
 - через 3 минуты произвести повторную запись показания вольтметра;
 - повторять измерение до тех пор, пока отклонения показания от предыдущего не будут превышать 0,5 мВ;
 - выключить мешалку; нажать кнопку «I» вольтметра;
 - слить раствор обратно в банку со стандартным раствором $C_{\text{KBr}} = 10^{-1}$ моль/л;
 - с помощью промывалки промыть электроды и стакан дистиллированной водой;

- фильтровальной бумагой протереть стакан;
- повторить операции для каждого из четырех оставшихся стандартных растворов и для двух растворов с неизвестной концентрацией бромид-ионов.

Форма отчета и расчеты

1. Полученные данные записать в таблицу:

E(mВ)	C _{КВг} (моль/л)						
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	X ₁	X ₂
E ₁ (mВ)							
E ₂ (mВ)							
E ₃ (mВ)							
E _{ср.}							

2. Построить градуировочный график по данным E_{ср.} для стандартных растворов в координатах E_{ср.} = f (lg C_{КВг}).

3. Определить по градуировочному графику концентрацию бромид-ионов в растворах X₁ и X₂.

4. Определить по графику нернстовскую область чувствительности и предел обнаружения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение скорости кислотной коррозии металлов и изучение влияния на нее различных факторов

Цель работы: изучить условия возникновения коррозионных микроэлементов, влияние различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов и метод защиты металлов от коррозионных разрушений с помощью различных ингибиторов.

Оборудование и реактивы: коррозиметр; стакан на 300 мл; секундомер; барометр, термометр, наждачная бумага, пинцет, линейка, леска; пластинки цинка, железа и др.; растворы кислот (HCl, H₂SO₄) различной концентрации, соли металлов Meⁿ⁺ (Me – Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ и др.); растворы ингибиторов коррозии (уротропин, формалин и др.); ацетон.

Последовательность выполнения работы

1. Собрать коррозиметр, как показано на схеме (рис. 7).

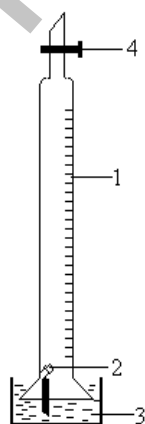


Рис. 7 – Коррозиметр: 1 – градуированная бюретка с расширенной нижней частью; 2 – крючок для подвешивания металлической пластинки; 3 – стакан для раствора; 4 – соединительный кран.

2. Измерить скорость взаимодействия металла с кислотой.
 - Пластинку металла зачистить наждачной бумагой, измерить ее длину, ширину и толщину. Через отверстие в пластинке продеть леску, на леске опустить пластинку в раствор ацетона, затем промыть последовательно водопроводной и дистиллированной водой.
 - Зацепить пластинку за крючок 2.
 - В стакан 3 налить раствор кислоты. Опустить коррозиметр в стакан с кислотой до упора и при помощи груши заполнить бюретку выше нулевой отметки, закрыть кран 4.
 - Когда уровень жидкости опустится до нулевого деления включить секундомер и выполнить 10 измерений с интервалом в одну минуту объема выделившегося водорода.
3. Аналогичным образом исследовать коррозию металлической пластинки в присутствии веществ ускоряющих коррозию и/или ингибиторов коррозии. Для этого в раствор кислоты добавить определенный объем активатора или ингибитора коррозии, опыт выполнить согласно пункту 2.

Форма отчета и расчеты

1. Для более точных расчетов объем выделившегося газа в каждый момент времени (V_τ) привести к нормальным условиям (н.у.). При этом температуру газа и раствора условно принять равными температуре окружающего воздуха (комнатная температура). Атмосферное давление измерить с помощью барометра. Давление газа определить по формуле: $P = P_{амм} - P_{H_2O}$, где P_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; оно может быть условно равно давлению пара над водой.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям в каждый момент времени вычислить по формуле:

$$V_{n(\tau)} = \frac{273 \cdot (P_{амм} - P_{H_2O}) \cdot V_\tau}{(273 + t) \cdot 101,3}, \text{ где } t - \text{температура опыта, } ^\circ\text{C}.$$

2. Вычислить площадь поверхности металлической пластинки.
3. Зная объем выделившегося за 10 минут газа (н.у.) рассчитать потерю массы (Δm) пластинки (г) по уравнению реакции, характеризующему коррозионный процесс.
4. Рассчитать массовый и глубинный показатели скорости коррозии ($\rho_{zn} = 7190 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{Fe} = 7800 \text{ кг/м}^3$).
6. Рассчитать один из основных показателей процесса коррозии в присутствии ингибиторов – эффект торможения (**A**):

$$A = \frac{V_0}{V},$$

где V_0 – средний объем выделившегося водорода за 1 минуту в неингибированной среде; V – средний объем выделившегося водорода за 1 минуту в ингибированной среде. Сделать вывод об эффективности выбранного ингибитора для защиты от коррозии.

7. Полученные данные занести в таблицу.
8. Построить график зависимости объема выделившегося водорода от времени ($f(V_n) = f(V_\tau)$): без активатора или ингибитора; в присутствии активатора; в присутствии ингибитора.

№ измерения	Время измерения τ , мин	Объем выделившегося газа в момент времени $V_{г}$, мл	Объем выделившегося газа (н.у.) $V_{н(г)}$, мл	Скорость коррозии U , мл/час	Потеря массы Δm , г	Массовый показатель коррозии $K_{масс.}$, г/м ² ·сут	Глубинный показатель коррозии P , мм/год	Эффект торможения A
взаимодействие металлической пластинки с кислотой без активатора или ингибитора								
1								-
2								
...								
взаимодействие металлической пластинки с кислотой в присутствии активатора коррозии								
1								-
2								
...								
взаимодействие металлической пластинки с кислотой в присутствии ингибитора коррозии								
1								
2								
...								

9. По полученным данным сделать вывод о влиянии посторонних веществ на процесс коррозии металлической пластинки. Используя значения стандартных потенциалов, обосновать выбор активатора или ингибитора коррозионного процесса.

**Электрохимический ряд напряжений металлов
(стандартные электродные потенциалы)**

Металл	φ^0 , в	Металл	φ^0 , в	Металл	φ^0 , в
Li ⁺ /Li	-3,045	Be ²⁺ /Be	-1,847	2H ⁺ /H ₂	± 0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,925	Al ³⁺ /Al	-1,700	Sb ³⁺ /Sb	+ 0,240
K ⁺ /K	-2,924	Ti ³⁺ /Ti	-1,208	Re ³⁺ /Re	+ 0,300
Cs ⁺ /Cs	-2,923	Mn ²⁺ /Mn	-1,192	Bi ³⁺ /Bi	+ 0,317
Ra ²⁺ /Ra	-2,916	Cr ²⁺ /Cr	-0,852	Cu ²⁺ /Cu	+ 0,338
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Ru ²⁺ /Ru	+ 0,450
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Ga ³⁺ /Ga	-0,560	Ag ⁺ /Ag	+ 0,799
Ca ²⁺ /Ca	-2,864	Fe ²⁺ /Fe	-0,441	Hg ²⁺ /Hg	+ 0,852
Na ⁺ /Na	-2,711	Cd ²⁺ /Cd	-0,404	Pd ²⁺ /Pd	+ 0,915
Ac ³⁺ /Ac	-2,600	In ³⁺ /In	-0,338	Au ⁺ /Au	+ 1,691
La ³⁺ /La	-2,522	Co ²⁺ /Co	-0,277		
Y ³⁺ /Y	-2,372	Ni ²⁺ /Ni	-0,234		
Mg ²⁺ /Mg	-2,370	Sn ²⁺ /Sn	-0,141		
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Pb ²⁺ /Pb	-0,126		

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Процессы, происходящие самопроизвольно на границе раздела фаз называются **поверхностными явлениями**. Поверхностный слой на границе раздела фаз обладает избыточной энергией. Эта энергия, сосредоточенная в молекулах находящихся на поверхности, называется **свободной поверхностной энергией**.

Одной из важных характеристик поверхности раздела фаз является **поверхностное натяжение**. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящийся на 1 м^2 межфазной поверхности. Измерения поверхностного натяжения показали, что различные растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются **поверхностно-активными (ПАВ)**; вещества, повышающие поверхностное натяжение называются **поверхностно-инактивными (ПИВ)**; практически не изменяющие поверхностное натяжение **поверхностно-неактивными (ПНВ)**.

Адсорбция – это самопроизвольное изменение (обычно повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз (от лат. ad- на и sorbeo- поглощаю).

Абсорбция – это процесс, который наблюдается на границе раздела фаз и сопровождается поглощением вещества всем объемом сорбента с химическим взаимодействием или без него (от лат. ab- в и sorbeo- поглощаю).

Более плотную фазу (определяющую форму поверхности) принято называть **адсорбентом**, а вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**, процесс обратный адсорбции – **десорбцией**.

Адсорбционные процессы можно разделить на два основных типа: **физическая адсорбция** и **химическая адсорбция** (хемосорбция).

Адсорбция на **границе жидкость–газ** характеризуется следующими особенностями. Поверхность жидкости однородна, и, следовательно, равноценна для адсорбции; молекулы адсорбтива (растворенного вещества) могут свободно передвигаться по поверхности жидкости под действием теплового движения, т. е. они не закреплены жестко с каким-либо одним участком поверхности; можно пренебречь силовым полем газовой фазы, так как силы взаимодействия в газе пренебрежительно малы.

Для вычисления величины адсорбции используют **уравнение изотермы Гиббса**:

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

где A_i – избыточная адсорбция i – го компонента, C – его молярная концентрация в растворе, T – температура, при которой происходит адсорбция, $\frac{d\sigma}{dC}$ – поверхностная активность.

Для вычисления величины адсорбции используют также **уравнение Ленгмюра**:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC},$$

где A – адсорбция при концентрации C ; A_{∞} – максимальная адсорбция; K – константа адсорбционного равновесия.

Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел отличается от адсорбции на границе жидкость–газ тем, что, во-первых, поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный, неоднородный характер. Во-вторых, адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах; в-третьих, адсорбция кинетически обратима – наряду с адсорбцией газа происходит его десорбция; поверхность адсорбента часто бывает пористой. И, наконец, наряду с адсорбцией, может происходить и абсорбция.

Для вычисления величины данного вида адсорбции используют уравнение Ленгмюра. Так как концентрации газов и паров практически пропорциональны парциальным давлениям, уравнение Ленгмюра принимает вид:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{KP}{1 + KP}.$$

Помимо уравнения изотермы Ленгмюра, используется эмпирическое **уравнение Фрейндлиха**:

$$A = KC^n,$$

где K и n – константы, зависящие от природы газа и температуры и не зависящие от равновесного давления газа в системе.

Анализ ряда экспериментальных изотерм показывает, что связывание адсорбтива с адсорбентом после образования мономолекулярного слоя не прекращается. Для объяснения этого явления Поляни предложил теорию **полимолекулярной адсорбции**, называемую также потенциальной. **Теория полимолекулярной адсорбции Поляни** позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах и качественно объяснить характер изотермы полимолекулярной адсорбции. Однако эта теория не привела к выводу уравнения, описывающего эту изотерму.

Брунауэр, Эммет и Теллер разработали теорию применительно к адсорбции паров. Эта теория получила название **теории БЭТ** в соответствии с начальными буквами фамилий авторов.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{K \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + (K - 1) \frac{p}{p_s}\right]},$$

где p – равновесное давление газа, p_s – давление насыщенного пара газа при данной температуре, A_{∞} – адсорбционная емкость монослоя, K – постоянная, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое.

Необходимо отметить, что, несмотря на ряд недостатков, связанных с допущениями, которые лежат в основе теории БЭТ, она является весьма полезной теорией физической адсорбции. На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов.

Капиллярная конденсация – это процесс конденсации паров в порах твердого тела. Это явление характерно для паров веществ и обусловлено наличием у адсорбента мелких пор. В таких порах пары конденсируются при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре. Капиллярной конденсации предшествует адсорбция пара на поверхности, которая начинается при определенном количестве адсорбированного вещества.

Капиллярную конденсацию используют для улавливания паров пористыми сорбентами. Большую роль она играет в процессах сушки, удерживания влаги почвами, строительными и другими материалами.

Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте – это самопроизвольное концентрирование растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента. Явления адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах многообразны и классифицируются обычно в зависимости от природы адсорбтива: молекулярная адсорбция; ионная адсорбция; адсорбция коллоидных частиц.

Молекулярная адсорбция из растворов. Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твердыми телами. Она осложнена рядом факторов: присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого конкурируют с молекулами сорбата за активные центры поверхности адсорбента; взаимодействием между поверхностью адсорбента и растворителя; электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами сорбата, если он является электролитом.

Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбтива в случае молекулярной адсорбции описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, изотермой полимолекулярной адсорбции БЭТ. В области средних концентраций адсорбтива адсорбция достаточно хорошо описывается уравнением Френдлиха.

Ионная адсорбция из растворов – это адсорбция из растворов сильных электролитов. В этом случае растворенное вещество адсорбируется в виде ионов. Ионная адсорбция является более сложным процессом по сравнению с молекулярной адсорбцией, так как в растворе присутствуют уже частицы как минимум трех видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Особенности ионной адсорбции проявляются в следующем. Во-первых, адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы; во-вторых, адсорбция происходит только на полярных адсорбентах, часто ее так и называют – полярная адсорбция. В-третьих, адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя; она является избирательной, т.е. на каждом данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково. Также следует добавить, что в основе ионной адсорбции лежат химические силы, она чаще всего кинетически необратима и для нее характерно явление обменной адсорбции.

Ионообменная адсорбция – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора. Обменная адсорбция специфична, т.е. к обмену способны только определенные ионы. По своей природе этот процесс приближается к химическим явлениям: не всегда обратим; протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция; может приводить к изменению рН среды. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются ионитами. Единой классификации ионитов нет. Обычно их классифицируют по следующим признакам: по происхождению (природные и синтетические); по составу (неорганические и органические); по знаку заряда обмениваемых ионов (катиониты, аниониты, амфолиты). Количество ионов (моль или ммоль), которое извлекает из раствора 1 г сухого ионита, называется **обменной емкостью ионита**.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Изучение адсорбции растворенного вещества из раствора на твердом адсорбенте

В сравнительно широких пределах зависимость адсорбции от концентрации выражается довольно простым эмпирическим уравнением Френдлиха:

$$A = \frac{x}{m} = KC^n,$$

где x – количество растворенного вещества, адсорбированного массой m поглошти-

теля и находящегося в равновесии с раствором концентрации C ; K и n – константы, характерные для данного процесса адсорбции.

Константа K численно равна величине адсорбции при концентрации, равной 1; величина этой константы определяет высоту кривой над осью абсцисс и меняется в широких пределах в зависимости от природы адсорбента и адсорбтива. Константа n определяет кривизну изотермы; ее численная величина мало изменяется с природой адсорбента и адсорбтива и колеблется в пределах от 0,1 до 0,6.

Если на оси ординат отложить соответствующие значения $\frac{x}{m}$, а на оси абсцисс C , то получится параболическая кривая, изображенная на рис.8. Сначала эта кривая идет почти прямолинейно, так как для очень слабых концентраций величина $\frac{x}{m}$ пропорциональна C , т.е. здесь $n=1$. При высоких концентрациях достигается предельное значение $\frac{x}{m}$, т.е. полное насыщение. Это наблюдается, когда вся адсорбирующая поверхность покрыта адсорбируемым веществом; в этом случае $n < 0$. Между этими двумя предельными случаями имеется постепенный переход в области промежуточных концентраций, для которых величина n остается постоянной.

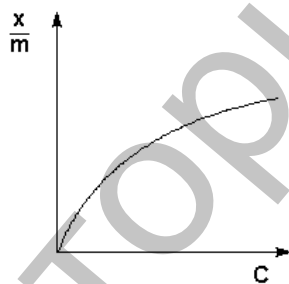


Рис. 8 – Изотерма адсорбции

Если прологарифмировать уравнение Фрейндлиха, то оно примет вид:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + n \lg C .$$

Полученное уравнение есть уравнение прямой линии в координатах $-\lg \frac{x}{m} = f(-\lg C)$ (рис.9). По тангенсу угла наклона находят величину n ($\operatorname{tg} \alpha = n$). По участку, отсекаемому графиком на оси ординат, находят постоянную K .

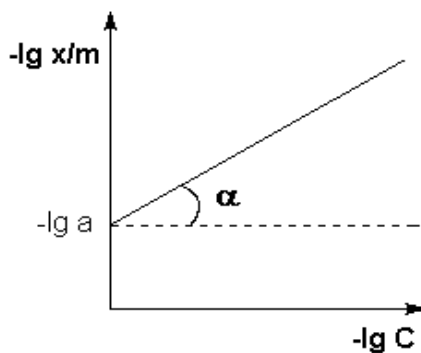


Рис. 9 – График для нахождения постоянных K и n в уравнении Фрейндлиха

Цель работы: количественно определить массу адсорбированной кислоты на активированном угле; построить изотерму адсорбции и найти значение K и n в уравнении Фрейндлиха.

Оборудование и реактивы: шесть колб на 250 мл с притертыми пробками; 12 больших пробирок (шесть из них с пробками); 12 конических колб на 150 мл; 2 пипетки на 5 мл; две бюретки на 50 мл с делениями 0,1 мл; шесть воронок для фильтрования; фильтровальная бумага; активированный уголь; растворы уксусной кислоты (0,4 М; 0,2 М; 0,1 М; 0,5 М; 0,25 М; 0,125 М); растворы гидроксида натрия (0,1 М и 0,02 М); спиртовой раствор фенолфталеина.

Последовательность выполнения работы

1. В шесть больших пронумерованных пробирок налить по 25 мл CH_3COOH различной концентрации.
2. Внести в каждую пробирку по 1 г активированного угля, взвешенного на технических весах.
3. Закрыть пробирки пробками и встряхивать 25 мин.
4. После встряхивания оставить пробирки на 25 мин в состоянии покоя для установления равновесия.
5. Растворы отфильтровать через складчатые фильтры в сухие пронумерованные пробирки.
6. Оттитровать исходные и равновесные растворы уксусной кислоты гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина. Для этого в конические колбы из каждой пробирки с помощью пипетки внести по 5 мл уксусной кислоты, добавить по 2 капли фенолфталеина и оттитровать первые три раствора кислоты 0,1 М раствором щелочи, а четвертый, пятый и шестой раствора кислоты – 0,02 М раствором щелочи.
7. Титрование каждой пробы провести не менее 2–3 раз.
8. Определить объем щелочи, пошедшей на титрование 5 мл кислоты.

Форма отчета и расчеты

1. По объемам щелочи, пошедшим на титрование, рассчитать исходную и равновесную концентрацию кислоты, по формуле:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} / V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

2. По разности между исходной концентрацией кислоты (C_1) и равновесной (C) определить величину x ($x = C_1 - C$) – количество растворённого вещества, адсорбированного массой поглотителя m .
3. Все полученные данные внести в таблицу:

№ пробирки	Молярная концентрация раствора кислоты	Молярная концентрация раствора щелочи	V_{NaOH}		$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$		$x = \frac{x}{m}$ ($x = C_1 - C$)	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C$
			V_1	V	C_1	C			
1	0,4	0,1							
2	0,2	0,1							
3	0,1	0,1							
4	0,05	0,02							
5	0,025	0,02							
6	0,0125	0,02							

4. По полученным данным построить график изотермы адсорбции.
5. Построить логарифмический график в координатах $-\lg \frac{x}{m} = f(-\lg C)$
6. Определить по графику значение K и n .

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидные системы относятся к дисперсным системам. **Дисперсной системой** называется гетерогенная система, состоящая из однородной непрерывной фазы – **дисперсионной среды**, в которой равномерно распределены частицы **дисперсной фазы**. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически любая реальная система является дисперсной.

В основе существующих классификаций лежат различные свойства дисперсных систем. В зависимости от размера частиц дисперсной фазы различают микрогетерогенные, ультрамикрогетерогенные и молекулярно-дисперсные системы. Дисперсные системы классифицируют также по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. По степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой различают лиофобные и лиофильные системы. По наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы – связнодисперсные и свободнодисперсные.

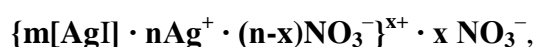
Для получения дисперсных систем используют самые различные методы, но все они сводятся либо к дроблению крупных частиц вещества до требуемой дисперсности (**методы диспергирования** – механическое, электрическое и ультразвуковое диспергирование), либо к объединению молекул или ионов в агрегаты с размерами дисперсной фазы (**методы конденсации** – физические и химические). К методам диспергирования можно отнести и **пептизацию** – физико-химическое дробление осадка.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем обнаруживаются в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и седиментационная устойчивость.

Особые **оптические свойства** коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. В грубодисперсных системах в основном наблюдается отражение света от поверхности частиц. В коллоидных растворах размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет рассеяние света за счёт дифракции световых волн.

К **электрокинетическим свойствам** дисперсных систем относятся электрофорез, электроосмос, потенциал седиментации (эффект Дорна) и потенциал протекания (эффект Квинке). Причина электрокинетических явлений – наличие двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Отдельная частица дисперсной фазы коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой называется **мицеллой**. Состав мицеллы золя иодида серебра, полученного при избытке нитрата серебра, схематично можно изобразить в виде формулы:



где m – число молекул труднорастворимого вещества; n – число потенциалопределяющих ионов (число противоионов тоже n); $(n-x)$ – число противоионов в адсорбционном слое; x – число противоионов в диффузном слое коллоидной частицы.

Как видно из формулы мицеллы часть противоионов образует адсорбционный слой и находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, а другая часть образует диффузный слой. Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют **электрокинетическим потенциалом** или **дзета-потенциалом** (ζ -потенциалом). Поскольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине. Следовательно, ζ -потенциал является частью электротермодинамического потенциала и мерой устойчивости коллоидной частицы.

Устойчивость дисперсных систем – это способность дисперсной фазы сохранять во времени состояние равномерного распределения частиц во всем объеме дисперсионной среды. В дисперсных системах различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. **Седиментационная устойчивость** – это устойчивость к оседанию дисперсной фазы под действием силы тяжести. Факторами этой устойчивости являются: размер частиц, способность их участвовать в броуновском движении и вязкость дисперсионной среды. **Агрегативная устойчивость** – это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации, т.е. объединению частиц в более крупные агрегаты (способность сохранять неизменными свои размеры). Агрегативную устойчивость обеспечивают два основных фактора: электростатический фактор защиты (определяется величиной ζ -потенциала) и адсорбционно-сольватный барьер (определяется наличием расклинивающего давления).

Коагуляция – это процесс слипания коллоидных частиц из-за потери агрегативной устойчивости с образованием более крупных агрегатов. Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Коагуляция золь может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и др. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая **порогом коагуляции** ($C_{пор.}$). Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$C_{пор.} = \frac{C_{электролит\ a} \cdot V_{электролит\ a}}{V_{золя} + V_{электролит\ a}}$$

Величина обратная порогу коагуляции называется **коагулирующей способностью** ($\gamma=1/C_{пор.}$).

Согласно **адсорбционной теории коагуляции** действие электролитов объясняется адсорбцией ионов-коагуляторов на поверхности коллоидных частиц, в результате чего происходит нейтрализация заряда коллоидных частиц.

Теория коагуляции Дерягина и Ландау, Фервея и Овербека (ДЛФО) объясняет коагуляцию уменьшением толщины диффузного слоя под влиянием ионов-коагуляторов. При достижении пороговой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается, расклинивающее давление снижается, сильнее начинают действовать силы межмолекулярного притяжения. Следствием этих процессов является потеря агрегативной, а затем и кинетической устойчивости.

Коллоидная защита – это повышенная агрегативная устойчивость лиофобных золь при добавлении некоторых веществ (высокомолекулярных соединений – белков, полисахаридов; коллоидных растворов поверхностно-активных веществ). Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Способность защищать золи количественно харак-

теризуется защитным числом. **Защитное число** – это количество миллиграмм сухого ВМС, которое защищает 10 мл золя от коагуляции его одним мл 10% раствора хлорида натрия. Защитное число можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{C_{ст} \cdot V_{защ}}{V}$$

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной **старения зольей** – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Коллоидно-химические свойства высокомолекулярных соединений (ВМС) и их растворов

ВМС – это соединения с большой молярной массой (10^4 – 10^6 г/моль). К ним относятся белки, полисахариды, каучуки, пластмассы и др. Синтетические ВМС получают методами полимеризации и поликонденсации, природные ВМС образуются в процессе биосинтеза в результате реакции поликонденсации. Молекулярная масса ВМС является их важной характеристикой, влияющей на физико-химические и механические свойства.

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера основан на том, что молекулы полимеров линейного строения, значительно повышают вязкость растворителя. Повышение вязкости раствора пропорционально увеличению концентрации полимера. Для определения вязкости раствора используют вискозиметр капиллярный стеклянный (рис. 10), который представляет собой U-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 4. Измерение вязкости при помощи вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара 3 от отметки А до отметки В.

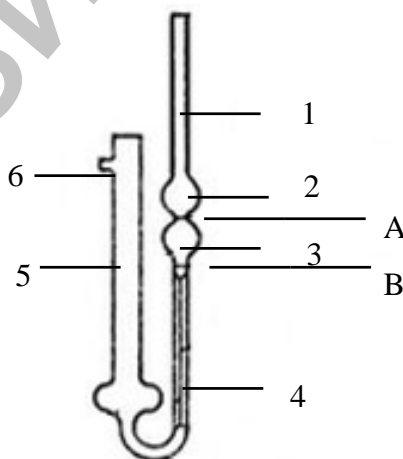


Рис. 10 – Вискозиметр капиллярный стеклянный: 1 – колено; 2 – резервуар; 3 – измерительный резервуар; 4 – капилляр; 5 – колено; 6 – отводная трубка

На практике определяют **относительную вязкость** ($\eta_{отн}$), т. е. отношение вязкости исследуемой жидкости (η) к вязкости стандартной жидкости (η_0). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду. Относительную вязкость определяют по времени истечения одинаковых объемов ис-

следуемой и стандартной жидкости через один и тот же капилляр. Для одного и того же вискозиметра для разбавленных растворов уравнение Пуазейля имеет вид:

$$\eta_{\text{омн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где τ - время истечения раствора ВМС; τ_0 - время истечения дистиллированной воды.

Рассчитывают удельную вязкость растворов по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}.$$

Разделив удельную вязкость на концентрацию полимера, получают **приведённую вязкость**:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}.$$

Вязкостные свойства линейных макромолекул характеризуются величиной, не зависящей от концентрации – **характеристической вязкостью** $[\eta]$. Характеристическая вязкость является пределом приведённой вязкости при концентрации полимера, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}.$$

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют графическим методом откладывая на графике зависимость $\eta_{\text{пр}} - f(C)$ и экстраполируя прямую на ось ординат (рис. 11).

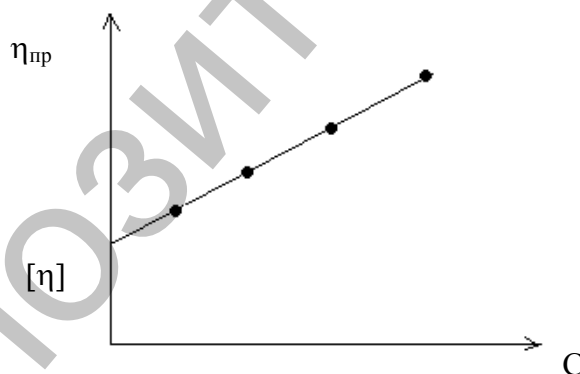


Рис. 11 – Графический метод определения характеристической вязкости

Установлено, что характеристическая вязкость связана с молекулярной массой полимера уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где K – константа отражающая особенности химического строения макромолекул, ее значение зависит от молекулярной массы полимера; α – константа, зависящая от строения полимера и его взаимодействия с растворителем; характеризует форму макромолекул в растворе и зависит от гибкости цепей.

Прологарифмируем данное уравнение и выразим из него молекулярную массу полимера: $\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$; $\lg M = \frac{\lg [\eta] - \lg K}{\alpha}$.

Цель работы: изучить вискозиметрический метод определения зависимости вязкости от концентрации раствора; использовать данный метод для нахождения молекулярной массы крахмала и изоэлектрической точки желатина.

Оборудование и реактивы: вискозиметр капиллярный; раствор крахмала – 1% (масс.); раствор желатина – 1% (масс.); 0,1 М раствор HCl; 0,1 М раствор NaOH; секундомер; градуированные пипетки на 1,0; 5,0; 0,0 мл; 2 цилиндра на 25 мл; 17 колб на 50 мл.

Часть 1. Определение молекулярной массы полимера

Последовательность выполнения работы

1. Приготовить в колбах на 50 мл из исходного 1% раствора крахмала ряд растворов по таблице 1.

2. Залить в колено **5** приблизительно 30 мл дистиллированной воды. Колено **1** закрыть пробкой, с помощью груши, одетой на отводную трубку **6**, выдавить жидкость до середины резервуара **2** и удалить пробку. При опускании уровня жидкости до метки **A** включить секундомер. При достижении жидкостью метки **B** секундомер выключить. Таким образом, найти время истечения растворителя – τ_0 .

3. Аналогичным способом измерить время истечения растворов крахмала разной концентрации. Данные внести в таблицу 1.

Форма отчета и расчеты

1. По формулам рассчитать удельную и приведенную вязкость.
2. Расчеты внести в таблицу 1.
3. По полученным данным построить график зависимости $\eta_{пр} - f(C)$ (рис.11), найти характеристическую вязкость и рассчитать молекулярную массу полимера по уравнению Марка-Хаувинка-Куна. Для водного раствора крахмала при 20°C: $K = 1,32 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,68$.

Таблица 1

Определение молекулярной массы крахмала									
Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного 1% раствора полимера, мл	0	2,0	5,0	7,5	10	12,5	15,0	18	20
Объем добавляемого растворителя (H ₂ O), мл	20	18	15	12,5	10	7,5	5,0	2,0	0
Концентрация растворов (масс %)	0	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	1
τ_0		–	–	–	–	–	–	–	–
τ		–							
$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau}$		–							
$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$		–							

Часть 2. Определение изоэлектрической точки желатина по вязкости его растворов

Последовательность выполнения работы

1. В восемь пронумерованных колб на 50 мл внести по 25 мл свежеприготовленного раствора желатина. Затем добавить 0,1М раствор HCl в первые пять колб и 0,1М раствор NaOH в колбы шесть, семь и восемь (таблица 2), получить растворы с разным значением pH.

2. Перемешать растворы (без взбалтывания) и выдержать их 10 мин при комнатной температуре, за это время с помощью вискозиметра определить времени истечения дистиллированной воды τ_0 (см. часть 1).

3. Для нахождения изоэлектрической точки (изоэлектрическая точка белков – значение pH, при котором заряд белка равен нулю) с помощью вискозиметра определить время истечения приготовленных растворов. Данные внести в таблицу 2.

Форма отчета и расчеты

1. Рассчитать удельную вязкость растворов.
2. Расчеты внести в таблицу 2.
3. Построить график зависимости $\eta_{уд} = f(pH)$ (рис.12).
4. Найти по графику изоэлектрическую точку желатина и сравнить ее найденное значение с теоретическим значением (4,8-5,1).

Таблица 2						
Определение изоэлектрической точки желатина						
№ колбы	Объём 0,1 М раствора HCl, мл	Объём 0,1 М раствора NaOH, мл	pH раствора	Время истечения воды, τ_0 , с	Время истечения раствора, τ , с	$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau}$
1	2,35	-	3			
2	1,69	-	3,5			
3	1,12	-	4			
4	0,59	-	4,5			
5	0,32	-	5,1			
6	-	0,15	7			
7	-	0,38	9			
8	-	1,99	11			

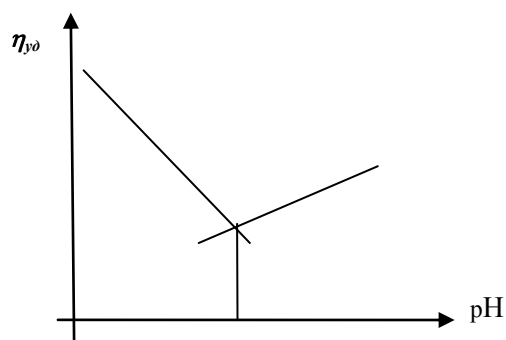


Рис. 12 – График для нахождения изоэлектрической точки белков вискозиметрическим методом

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
Получение гидрозоля гидроксида железа,
изучение его коагуляции и стабилизации

Цель работы: получить гидрозоль гидроксида железа конденсационным методом; определить его порог коагуляции электролитом и защитное число.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М или КФ; электрическая плитка; коническая колба (термостойкая) на 500 мл; градуированные пипетки на 1,0; 5,0; 10,0 мл (по 2 шт.); 2%-ный раствор хлорида железа(III); 0,00125 М раствор сульфата натрия; 0,5 М раствор ацетата натрия; 0,01% (масс.) раствор желатина; фильтровальная бумага.

Часть 1. Получение гидрозоля Fe(OH)₃ и определение его порога коагуляции
Последовательность выполнения работы

1. Для получения гидрозоля Fe(OH)₃ в колбу с 500 мл кипящей дистиллированной воды медленно ввести 20 мл 2%-ного раствора FeCl₃. Образовавшийся золь, красно-коричневого цвета, охладить до комнатной температуры.

2. Изучить принцип работы фотоэлектроколориметра по инструкции.

3. Для определения порога коагуляции золь гидроксида железа Fe(OH)₃ в 10 пронумерованных пробирок налить золь, воду и электролит в следующих объёмах и последовательности (таблица 1), при этом общий объём в пробирке 20 мл.

Внимание! Электролит вводить в каждую пробирку непосредственно перед измерением оптической плотности.

4. Измерить оптическую плотность растворов при длине волны падающего света 620 - 625 нм. Данные внести в таблицу 1.

5. Содержимое пробирок после измерения оптической плотности, оставить на 30 минут для определения порога коагуляции визуальным методом.

Форма отчета и расчеты

1. Определить **визуальным методом** исследования порог коагуляции по помутнению золя за данный промежуток времени (30 минут) при сопоставлении контрольной (пробирка №1) и исследуемой пробирок. В таблице 1 отметить наличие коагуляции знаком плюс, отсутствие коагуляции знаком минус.

Таблица 1

Определение порога коагуляции										
Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золь Fe(OH) ₃ , мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Вода, мл	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Раствор электролита, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Наличие или отсутствие коагуляции (+, -)										
Оптическая плотность, A										

2. По полученным данным построить график зависимости $A = f(V_{эл})$ (рис. 13).

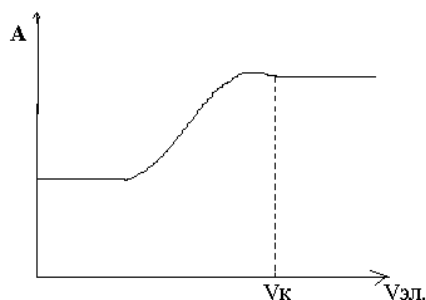


Рис. 13 – График для нахождения порогового объема электролита

3. По графику найти пороговый объемы электролита V_k , вызывающий быструю коагуляцию золя и рассчитать значение порога коагуляции (моль/л).

Часть 2. Определение защитного числа полимера (желатина) относительно золя $Fe(OH)_3$

Последовательность выполнения работы

1. Для определения защитного числа в 10 пронумерованных пробирок налить золь, воду, раствор желатина и электролит в следующих объемах и последовательности (таблица 2). Объем электролита V_k взять из части 1. Объем воды считать исходя из того, что общий объем в пробирке должен быть 20 мл.

Внимание! Электролит-коагулятор добавлять через 10-15 мин после введения раствора желатина. Оптическую плотность золя измерять через 3-5 мин. после введения электролита.

2. Измерить оптическую плотность растворов.

Форма отчета и расчеты

1. Все данные внести в таблицу 2.

Таблица 2										
Определение защитного числа										
Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя $Fe(OH)_3$, мл.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл										
Объем раствора желатина $V_{эл}$, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объем электролита V_k , мл										
Оптическая плотность, А										

2. По полученным данным построить график зависимости $A = f(V_{ст})$ (рис.14).

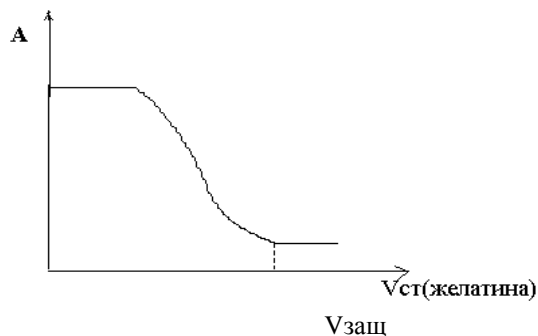


Рис. 14 – График для нахождения объема стабилизатора, предотвращающего коагуляцию золя

3. По графику найти объем раствора желатина $V_{\text{заш}}$, необходимый для предотвращения коагуляции золя и рассчитать защитное число S (г/л).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Получение, свойства, коагуляция и стабилизация дисперсных систем

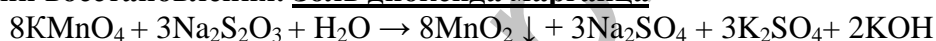
Цель работы: изучить методы получения и свойства золей, методы получения и способы стабилизации грубодисперсных систем

Оборудование и реактивы: электрическая плитка; полоски фильтровальной бумаги; глазные пипетки; 5 стаканов на 50 мл; штатив с пробирками; цилиндр на 25 мл; стакан на 200 мл; колба термостойкая на 100 мл; пипетка на 2 мл; ступка с пестиком; стеклянная лопатка; 5% раствора KMnO_4 ; 2% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; раствор FeCl_3 (насыщ.); 4% раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; раствор серы в ацетоне (насыщ.); 2% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; 1М раствор NaCl ; 1М раствор Na_2SO_4 ; 1М раствор Na_3PO_4 ; 3%-ный раствор желатина; 2%-ный раствор мыла; мел; растительное масло; раствор Na_2CO_3 (насыщ.); раствор CaCl_2 (насыщ.).

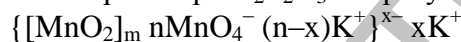
Часть 1. Получение и свойства золей Последовательность выполнения работы

Метод химической конденсации

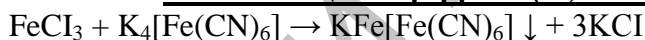
Реакции восстановления. Золь диоксида марганца



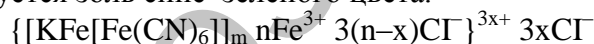
В колбу на 50 мл поместить 1 мл 5% раствора KMnO_4 и 19 мл дистиллированной воды. В разбавленный раствор по каплям (5–6 капель) при взбалтывании добавить 2% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется золь темно-красного цвета.



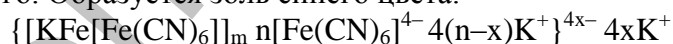
Реакции обмена. Золь гексацианоферрата (II)-железа (III) калия



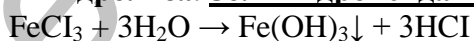
К 20 мл дистиллированной воды добавить 0,5 мл насыщенного на холоду раствора FeCl_3 , а затем при взбалтывании – 1 каплю 4% раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь сине-зеленого цвета.



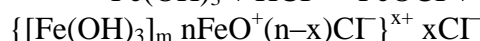
К 20 мл дистиллированной воды добавить 0,5 мл 4% раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а затем при взбалтывании – 2 капли раствора FeCl_3 концентрации 1/5 от насыщенного. Образуется золь синего цвета.



Реакции гидролиза. Золь гидроксида железа



К 20 мл кипящей воды прибавляют 1–2 капли насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется золь вишнево-красного цвета (сохранить для изучения коагуляции).



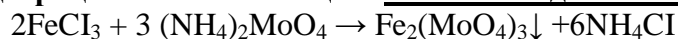
Метод физической конденсации

Замена растворителя. Золь серы в воде

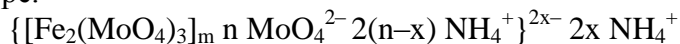
К 2 мл воды в пробирке добавить при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора серы в ацетоне.

Метод физико–химического диспергирования (пептизация)

Адсорбционная пептизация. Золь молибдата железа



К 20 мл воды добавить 20 капель 2% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, ввести 1–2 капли раствора FeCl_3 концентрации 1/5 от насыщенного. Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании избытком $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, который имеется в растворе.



Коагуляция коллоидов

В три пробирки налить по 4 мл гидрозоль гидроксида железа. В первую добавить по каплям 1М раствор хлорида натрия и подсчитать число капель, которое приводит к помутнению коллоидного раствора. Во вторую пробирку добавить 1М раствор сульфат натрия, в третью – 1М раствор фосфат натрия, подсчитывая число капель.

Форма отчета

1. Для всех полученных золей указать способ получения, химизм процесса, составить формулу мицеллы и определить знак заряда частиц коллоидных частиц методом капиллярного анализа.

В основе метода капиллярного анализа лежит зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента, например, фильтровальной бумаги. При смачивании фильтровальной бумаги водой под действием сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. При этом стенки капилляров заряжаются отрицательно, а граничащая с ними вода – положительно. Если вместо воды взять гидрозоль, то его заряженные коллоидные частицы смогут передвигаться вверх по полоске мокрой бумаги только в том случае, если они заряжены отрицательно (одноименно со стенками капилляров). Положительно заряженные частицы будут притягиваться отрицательным зарядом стенок капилляров, и оседать на них.

2. При изучении процесса коагуляции установить, какой из предложенных в задании электролитов производить наибольшее коагулирующее действие. Сделать вывод о том, согласуются ли полученные данные с правилом Шульце-Гарди, которое гласит, что коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд ($\gamma = f(z^6)$).

Часть 2. Получение и стабилизация грубодисперсных систем

Последовательность выполнения работы

Получение и стабилизация суспензии. В фарфоровой ступке тщательно растереть кусочек мела до тонкого порошка. Внести в пробирку один микрошпатель полученного порошка, прилить 3–4 мл дистиллированной воды и несколько раз энергично встряхнуть пробирку. Отметить равномерное распределение мела по всему объему раствора. Поставить пробирку в штатив и наблюдать через несколько минут произойдет расслоение полученной суспензии. Взболтать содержимое пробирки и добавить в нее 1 мл 3%-ного раствора желатина. Определите время отстаивания осадка.

Получение и стабилизация эмульсии. В две одинаковые пробирки налить до половины их объема дистиллированной воды и в одну из них 2 мл 2%-ного раствора мыла. Далее влить в каждую из них по 1,5 мл масла и одновремен-

но сильно взболтать. Наблюдать, в какой из пробирок расслаивание происходит медленнее.

Получение геля. Налить в пробирку на $\frac{1}{4}$ объема насыщенного раствора Na_2CO_3 . Набрать в пипетку насыщенный раствор CaCl_2 , опустить пипетку в пробирку с Na_2CO_3 . Осторожно выливать раствор CaCl_2 , поднимая пипетку. Наблюдать образование прозрачного геля CaCO_3 . Через несколько минут встряхните пробирку. Наблюдать взаимный переход геля в золь и обратно.

Форма отчета

1. Дать характеристику суспензии, как грубодисперсной системы. Сделать вывод об устойчивости суспензий, и объяснить какую роль играет желатин при добавлении его в суспензию мела в воде.

2. Дать характеристику эмульсии, как грубодисперсной системы. Охарактеризовать эмульсии первого и второго рода. Определить, эмульсию какого рода мы получаем опытным путем. Дать характеристику эмульгаторам, сформулировать правило выбора эмульгатора, объяснить, чем вызвано эмульгирующее действие веществ. Сделать вывод об устойчивости эмульсии, и объяснить какую роль играют молекулы мыла, если состав последнего выражается формулой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ при добавлении их в эмульсию растительного масла в воде.

3. Дать характеристику геля как связнодисперсной системы. Объяснить явления тиксотропии и синерезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добычин, Д.П. Физическая и коллоидная химия / Д.П. Добычин [и др.]. – М.: Просвещение, 1986. – 462 с.
2. Балезин, С.А. Основы физической и коллоидной химии / С.А. Балезин. – М.: Просвещение, 1986. – 389 с.
3. Зимон, А.Д. Физическая химия / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 317 с.
4. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 318 с.
5. Кулиев, С.И. Физическая и коллоидная химия / С.И. Кулиев, И.С. Борисевич, А.Г. Радевич. – Витебск: Изд. УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2006. – 234 с.
6. Кулиев, С.И. Физико-химические основы коррозионных процессов / С.И. Кулиев, И.С. Борисевич. – Витебск: Изд. УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2002. – 71 с.
7. Уильямс, В. Физическая химия для биологов / В. Уильямс, Х. Уильямс. – М.: Мир, 1976. – 480 с.
8. Чанг, О. Физическая химия с приложениями к биологическим системам / О. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 520 с.
9. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов и [др.]. – Москва: Химия, 1986. – 430 с.
10. Кудряшов, И.В. Практикум по физической химии / И.В. Кудряшов и [др.]. – Москва: Высшая школа, 1986. – 360 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	4
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	12
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	18
ЭЛЕКТРОХИМИЯ	24
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ	33
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	38
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	49

Учебное издание

БОРИСЕВИЧ Ирина Станиславовна

СТУГАРЕВА Светлана Сергеевна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Практическое пособие

Печатается в авторской редакции

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Е.В. Малнач

Подписано в печать

. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,96. Уч.-изд. л. 3,19. Тираж.

экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования

«Витебский государственный университет им. П.М. Машерова».

ЛИ № 02330 / 0494385 от 16.03.2009.

Отпечатано на ризографе учреждение образования

«Витебский государственный университет им. П.М. Машерова».

210038, Витебск, Московский проспект, 33.