

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»  
Институт естественных наук  
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**М.В. Дидик, Ю.О. Ризен**

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ  
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие



Ижевск  
2023

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73  
Д444

*Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ*

**Рецензент:** канд. хим. наук, А.С. Новокшонова, АО «ИЭМЗ «Купол»

**Дидик М.В., Ризен Ю.О.**

Д444 Практикум по физической и коллоидной химии : учеб.-метод. пособие. – Ижевск : Удмуртский университет, 2023. – 74 с.

В первую часть пособия включены методические указания для выполнения лабораторных работ. Каждой работе предшествует краткий теоретический материал, даны подробные объяснения по обработке результатов экспериментов, включены необходимые справочные данные. Вторая часть пособия предназначена для практических занятий и содержит расчетные задачи по всем разделам курса.

Данное пособие предназначено для студентов направлений подготовки «Биология», «Биотехнология», «Физика, химия, механика материалов» для изучения основных разделов курса физической и коллоидной химии.

УДК 544(075.8)  
ББК 24.5я73

©М.В. Дидик, Ю.О. Ризен, 2023  
© ФГБОУ ВО «Удмуртский  
государственный университет», 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ .....	5
Лабораторная работа № 1 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ .....	5
Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	13
Лабораторная работа № 3 АДСОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ .....	18
Лабораторная работа № 4 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	24
Лабораторная работа № 5 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ....	33
Лабораторная работа № 6 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	37
Лабораторная работа № 7 ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ (ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ) ЭЛЕМЕНТОВ.....	40
Лабораторная работа № 8 ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	45
Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	48
Лабораторная работа № 10 СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ.....	52
ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ.....	58
I Закон термодинамики.....	58
Тепловые эффекты химических процессов .....	60
II Закон термодинамики. Расчет энтропии .....	62
Коллигативные свойства растворов .....	63
Равновесие жидкость–пар в бинарной системе.....	64
Кинетика химических процессов.....	66
Химическое равновесие .....	69
Электропроводность проводников II рода.....	70
Гальванические элементы, ЭДС .....	72
Электролиз расплавов и растворов. Законы Фарадея.....	73
Мицеллообразование и коагуляция .....	73
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	74

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – одна из самых трудных для освоения химических дисциплин студентами, что связано с необходимостью иметь развитый математический аппарат, логическое и абстрактное мышление. Курс лабораторных занятий из десяти экспериментальных работ призван помочь студенту на практике овладеть основными законами этой науки, понять смысл физико-химических процессов, сопровождающих химические реакции, научиться применять полученные знания на практике. Практикум по физической и коллоидной химии располагает приборной базой, позволяющей выполнять задачи по основным разделам «Термодинамика», «Кинетика и катализ», «Электрохимия», «Адсорбция», «Образование и устойчивость дисперсных систем». Авторами данного издания модернизирована часть поставленных ранее работ с учетом возможностей приобретенных лабораторных модулей.

Выполнение каждой лабораторной работы рассчитано на два академических часа, подготовка к выполнению работы осуществляется студентом самостоятельно, перед началом работы преподаватель принимает допуск к работе. Обработка результатов экспериментов подробно описана в методических указаниях к каждой работе и также осуществляется самостоятельно. Для сдачи работы студент предоставляет отчет о работе с приложенными графиками, таблицами, расчетами и выводами.

Вторая часть пособия содержит расчетные задачи, умение решать которые является обязательным для освоения дисциплины. На семинарах преподаватель показывает основные приемы расчетов, обращает внимание на единицы измерения величин, учит работать со справочным материалом. Задачи, предназначенные для самостоятельного решения, в каждой теме выделены отдельно под заголовком «Домашнее задание».

Учебно-методическое пособие соответствует содержанию рабочих программ дисциплины «Физическая и коллоидная химия» и предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.01 «Биотехнология»; 06.03.01 «Биология»; 04.03.02 «Физика, химия, механика материалов».

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

## Лабораторная работа № 1 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

### Краткие теоретические сведения.

*Тепловым эффектом химической реакции* называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании реакции в условиях, когда исходные вещества и продукты реакции имеют одну и ту же температуру, система не производит никакой работы кроме работы против сил внешнего давления при постоянном объеме или давлении. Растворение большинства веществ также сопровождаются тепловыми эффектами. Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

В соответствии с первым началом термодинамики тепловой эффект реакции при постоянном объеме  $Q_v$  равен приращению внутренней энергии системы  $\Delta U$ , а тепловой эффект при постоянном давлении  $Q_p$  равен приращению  $\Delta H$ . Если тепловая энергия в ходе реакции выделяется системой, то тепловой эффект считается положительными в термохимической системе знаков ( $Q > 0$ ) и отрицательным в термодинамической системе знаков ( $\Delta H < 0$ ). Измеряются тепловые эффекты реакций в Дж (кДж) или калориях (ккал),  $1 \text{ Дж} = 4,19 \text{ кал}$ .

Если тепловой эффект прямым экспериментом определить нельзя, то его вычисляют, используя результаты вспомогательных калориметрических опытов. В основе таких расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1837 г.). В соответствии с этим законом *тепловые эффекты химических реакций не зависят от пути проведения процесса, а зависят лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции*.

### Устройство калориметра.

Измерение тепловых эффектов производится в калориметрах различных конструкций. Калориметром называют прибор, служащий для определения тепловых эффектов различных физико-химических процессов путем измерения температуры в ходе процесса, а также для измерения теплоемкостей. Простейший калориметр состоит из сосуда, изготовленного из материала, не проводящего тепло, в который помещается исследуемое вещество и защитной оболочки, уменьшающей тепловое взаимодействие калориметра и исследуемого вещества с окружающей средой. В крышке термостата сделаны отверстия для введения исследуемого вещества, термодатчика, который измеряет температуру и выводит ее значение на экран блока управления. Перемешивание раствора осуществляется за счет магнитной мешалки и якоря.

Существуют пищевые калориметры, предназначенные для определения энергетической ценности пищевых продуктов. В этих изолированных сосудах происходит сжигание навески продукта с выделением энергии, что эквивалентно окислению белков, жиров, углеводов до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при метаболизме в живых организмах.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется подлежащее определению тепло, называется калориметрической системой.

Поскольку во время опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, то  $-Q_p = \Delta H$ .

## А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ

**Цель работы:** ознакомиться с калориметрическим методом измерения тепловых эффектов; определить теплоту растворения ряда солей; определить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли для данного разбавления раствора.

**Оборудование и реактивы:** калориметр (установка для калориметрического анализа), мешалки, ступка, пробирка, цилиндр, воронка, пипетка, безводная соль и её кристаллогидрат, соль для определения постоянной калориметра, дистиллированная вода, секундомер, термометр (термодатчик), весы лабораторные.

Количество теплоты, которое затрачивается на образование 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества молей воды, называют теплотой гидратации (теплотой гидратообразования). При помощи прямого измерения трудно определить точно величину теплоты образования кристаллогидратов, так как реакция образования кристаллогидратов из безводного твердого вещества и воды идет быстро только вначале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои кристалликов безводного вещества, а затем реакция сильно замедляется и долго не заканчивается. Кроме того, процесс осложняется растворением вещества в воде. Однако при помощи основного закона термохимии можно определить теплоту образования кристаллогидрата. Для этого надо определить теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата, и из первой величины вычесть вторую.

Например:

Растворение безводной соли	$\text{MeSO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{безв.}}$
Растворение кристаллогидрата	$\text{MeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + (n+x)\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{крист.}}$
Образование кристаллогидрата (гидратация)	$\text{MeSO}_4 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{безв.}} - \Delta H_{\text{крист.}}$

Теплота растворения вещества увеличивается с увеличением количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества. Поэтому под тепловым эффектом растворения понимают количество выделившейся или поглощённой теплоты при растворении 1 моля вещества в определенном количестве (не менее 400 молей) растворителя. Дальнейшее разбавление раствора очень слабо изменяет величину теплоты растворения. В целом можно сказать, что *теплотой растворения принято называть количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее его добавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом.*

Отнесенное к одному молю растворенного вещества, полное изменение энтальпии при растворении  $n_{\text{в-ва}}$  молей вещества в  $n_{\text{раст-ля}}$  молях растворителя называется *интегральной теплотой растворения* и обозначается  $\Delta H_m$ . Индекс  $m$  - это численное значение концентрации раствора в моляльной шкале:  $C_m = \frac{1000 \cdot n_{\text{вещ-во}}}{M \cdot n_{\text{раст-ль}}}$ . Важное преимущество моляльной шкалы перед другими концентрационными шкалами заключается в том, что при изменении концентрации растворенного вещества количество молей растворителя не меняется, то есть  $n_{\text{раст-ля}} = \text{const}$ .

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации, поэтому указание этих характеристик процесса является обязательным. В литературе по термохимии концентрацию раствора обычно выражают величиной разбавления, то есть числом молей растворителя,

приходящимся на 1 моль растворенного вещества, а количественное соотношение компонентов при растворении представляют термохимическим уравнением, например: особый интерес представляет *первая интегральная теплота растворения* – изменение энтальпии при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. В результате процесса образуется бесконечно разбавленный раствор.

Растворение твёрдых веществ складывается из нескольких процессов, каждый из которых сопровождается тепловым эффектом:

1) разрушение кристаллической решётки, сопровождающееся эндотермическим эффектом ( $\Delta H_{\text{кр.реш.}} > 0$ ). При растворении газов  $\Delta H_{\text{кр.реш.}} > 0$ .

2) процесс сольватации или гидратации, сопровождающийся экзотермическим эффектом ( $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ );

3) процесс диффузии, как правило, вклад этого процесса в общий тепловой эффект настолько мал, что его в данном случае не учитывают.

Следовательно, теплота растворения твёрдого тела определяется алгебраической суммой двух составляющих:  $\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$ . Поэтому вещества, обладающие прочной кристаллической решеткой и слабо гидратирующиеся в растворе, растворяются с поглощением теплоты. Вещества же с непрочной кристаллической решеткой, образующие в растворе сильно гидратированные ионы, например гидроксид-ионы, растворяются с выделением теплоты.

### Методика калориметрических измерений.

Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время опыта весь калориметрический процесс делятся на три периода:

1. Предварительный период, продолжающийся 5 мин;
2. Главный период – время протекания изучаемого процесса, то есть период, в течение которого будет растворяться соль;
3. Заключительный период, продолжающийся 5 мин.

Соли, необходимые для определения постоянной калориметра и теплоты гидратации, указываются преподавателем. Навески солей рассчитываются по заданной величине разбавления ( $l$ ) по формуле:

$$l = \frac{n_{\text{воды}}}{n_{\text{соли}}}, \quad \text{где } n - \text{число молей}$$

Рассчитанные величины навесок солей, разбавление, объем взятой воды заносятся в таблицу 1.

Для определения теплоты гидратации соли необходимо определить теплоту растворения 1 моль безводной соли и её кристаллогидрата. Предварительно определяется постоянная калориметра.

Таблица 1

### Расчет массы навесок солей

$V_{\text{воды}}, \text{ см}^3$	$n_{\text{воды}}, \text{ МОЛЬ}$	Разбавление, $l$	$n_{\text{соли}}, \text{ МОЛЬ}$	Соль		Масса соли, г
				для определения константы калориметра		
				безводная		
				кристаллогидрат		

## Порядок выполнения работы

### Опыт № 1. Определение постоянной калориметра

Перед измерением тепловых эффектов необходимо определить постоянную калориметра  $K$ . По физическому смыслу  $K$  представляет количество тепла, необходимое для нагревания калориметра на  $1^\circ\text{C}$ . Величина  $K$  постоянна только для данного калориметра и данного количества жидкости. Эта постоянная зависит от теплоемкости всех составных частей калориметра. Для нагревания калориметра на  $\Delta t$  потребуется тепла:

$$\bar{Q} = K \cdot \Delta t$$

Значение  $K$  можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение  $K$  получают экспериментально. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества вещества, теплота растворения которого известна. Определив  $\Delta t$ , вычисляют по уравнению значение  $K$ .

Таблица 2

#### Теплоты растворения солей

Соль для определения постоянной калориметра	KCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
Теплота растворения $Q_p$ , кДж/моль	-17,51	-25,82	-34,99	-15,02

Для определения  $K$  в стаканчик наливают мерным цилиндром заданный объем дистиллированной воды, устанавливают стаканчик в калориметр, опускают якорь магнитной мешалки, закрывают калориметр крышкой и устанавливают термодатчик.

В чистую сухую пробирку (модифицированный шприц) переносят навеску соли для определения постоянной калориметра (навеску берут на пленке и затем пересыпают с пленки в пробирку). Пробирку закрывают пробкой (поршень шприца) и вставляют в калориметр так, чтобы нижняя часть пробирки с солью находилась в воде, и приступают к калориметрическому опыту.

Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу. Фиксация температуры осуществляется через каждые 15 секунд.

#### 1. Предварительный период.

Запускают измерение и записывают показания температуры через каждые 15 секунд (на экране идет отсчет времени и указывается номер точки) в течение 5 минут. Результаты калориметрических наблюдений записывают в таблицу 3.

#### 2. Главный период.

**После записи 20-ой точки**, не останавливая отсчет времени, нажимают на поршень шприца до упора, при этом кристаллическая соль попадает в воду и начинается процесс растворения. В этот период температура изменяется быстро. Интервал времени между измерениями остается прежний. Как правило в главном периоде необходимо зафиксировать 10 точек.

#### 3. Заключительный период.

Он идет после главного и продолжается 5 минут. Интервал времени прежний.

### Опыт № 2. Определение теплоты растворения безводной соли.

После того как найдено изменение температуры при определении постоянной калориметра  $K$ , аналогично определяют теплоту растворения безводной соли, то есть фактически решается обратная задача.

Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу 3.

### Опыт № 3. Определение теплоты растворения кристаллогидрата.

Кристаллогидрат тщательно растирают в ступке в порошок, взвешивают рассчитанное количество и высыпают в чистую сухую пробирку (модифицированный шприц).

Воды для растворения кристаллогидрата необходимо взять меньше, учитывая количество воды, которое содержится в нём.

$$m_{\text{воды}} \approx V_{\text{воды}} = m_{\text{кристаллогидрата}} - m_{\text{безв.соли}}, \text{ мл}$$

Для этого в цилиндр заливают заданное количество воды и пипеткой отбирают количество воды, содержащееся в кристаллогидрате. В дальнейшем опыт проводится аналогично первым двум. Результаты калориметрических измерений заносят в таблицу 3.

Таблица 3

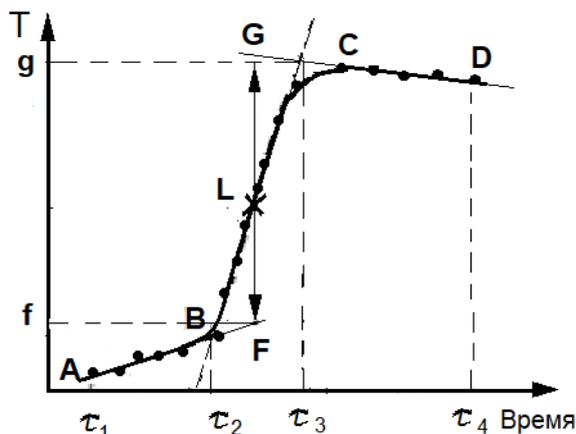
#### Результаты измерений

Периоды	№	Время, сек (τ)	Значение температуры t, °C		
			KCl	безводная соль	кристаллогидрат
Предварительный	1	5			
	2	10			
	...				
	20	100			
Главный	21				
	...				
	30				
Заключительный	31				
	...				
	50				

\*всего должно быть 50 точек, таблицу готовьте заранее

#### Обработка результатов.

1. На основании полученных данных (табл. 3) необходимо построить 3 графика  $t = f(\tau)$  для определения действительного изменения температуры ( $\Delta t$ ) при растворении солей. Графики строят на миллиметровой бумаге, правильно выбрав масштаб по осям X и Y, или в программе Excel (графики распечатывают и вклеивают в лабораторный журнал).



( $\tau_1 - \tau_2$ ) – предварительный период;  
 ( $\tau_2 - \tau_3$ ) – главный период;  
 ( $\tau_3 - \tau_4$ ) – заключительный период

2. Вычисление  $\Delta t$ . При определении  $\Delta t$  необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплом с окружающей средой, то есть получает или отдает некоторое количество тепла. Наиболее простой способ учета теплообмена – графический. После

нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая ABCD. Участок АВ называется предварительным периодом, ВС – главным, CD – заключительным. Экстраполируют зависимость температуры от времени предварительного и заключительного периодов на время главного периода (линии AF и GD). Экстраполируют зависимость температуры от времени в главном периоде до точек пересечения с линиями AF и GD. Определяют середину полученного отрезка, через которую проводят перпендикуляр к оси абсцисс, пересечение с линией ABCD дает точку L. Линию продляют до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок FG и будет равен  $\Delta t$ . Характер линии ВС зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон кривых АВ и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

3. *Расчёт постоянной калориметра.* Определив  $\Delta t$  при растворении KCl, необходимо рассчитать постоянную калориметра  $K$  по формуле:

$$K = \frac{Q_p \cdot m_c}{\Delta t \cdot M_c}$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект растворения 1 моль соли,  $m_c$  – масса соли,  $M_c$  – молярная масса соли,  $\Delta t$  – изменение температуры.

4. *Расчёт теплоты растворения безводной соли и её кристаллогидрата.* Аналогично, по графику находят  $\Delta t$  при растворении безводной соли и её кристаллогидрата. Рассчитать теплоты растворения безводной соли и её кристаллогидрата по уравнению для данного разбавления раствора:

$$Q_p = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M_c}{m_c}$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект растворения 1 моль соли,  $m_c$  – масса соли,  $M_c$  – молярная масса соли,  $\Delta t$  – изменение температуры.

5. *Расчёт теплоты гидратации.* Теплоту образования  $Q$  кристаллогидрата из безводной соли вычисляют по уравнению:

$$Q_{\text{гидр.}} = Q_{\text{безв.}} - Q_{\text{крис.}}$$

6. По справочным данным в таблице 4 рассчитать теплоту гидратации выданной вам соли и сравнить экспериментально полученное значение  $Q_{\text{гидр.}}$  со справочными данными.

Таблица 4.

**Теплоты растворения солей при 25°C [1]**

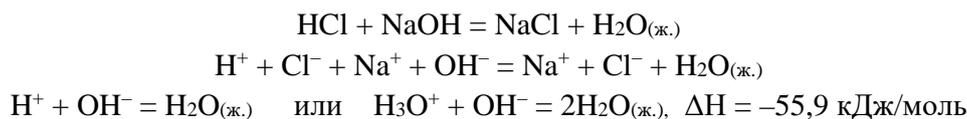
Соль	CuSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Теплота растворения $Q_p$ , кДж/моль	66,50	-11,72	77,57	-17,70	84,94	-16,11

## **В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ**

**Цель работы:** определить теплоту реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой калориметрическим способом.

**Оборудование и реактивы:** учебно-лабораторный модуль «Термодинамика», термодатчик, калориметр, дозатор лабораторный объемом 1–10 см<sup>3</sup>, весы лабораторные, стакан 150 см<sup>3</sup>, цилиндр мерный 100 см<sup>3</sup>, якорь магнитной мешалки, промывалка с дистиллированной водой, раствор гидроксида натрия NaOH с C = 0,15 моль/дм<sup>3</sup>, раствор соляной кислоты HCl с C = 5 моль/дм<sup>3</sup>, хлорид калия KCl кристаллический.

При взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти всегда одинаковое количество теплоты  $\Delta H = -55,9$  кДж/моль при 298 К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H<sup>+</sup> (точнее из ионов гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) кислоты и ионов OH<sup>-</sup> основания образуются молекулы воды:



В тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации, помимо теплоты нейтрализации входят теплоты разведения кислоты щелочью и щелочи кислотой. В данной работе к большому объему щелочи прибавляется небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации.

### **Порядок выполнения работы.**

#### **Настройка прибора.**

*Включение.* Прибор подключить к сети и включить переключателем на правой боковой панели корпуса. Дождаться полной загрузки программного обеспечения.

Инженер-химик или преподаватель помогут настроить прибор на рабочий режим. Запись показаний температуры идет автоматически через заданный интервал времени – вы переписываете эти показания в таблицу. При записи последней точки запись автоматически прекратится.

*Выключение.* По окончании работы выключить прибор кнопкой на правой стороне корпуса и затем отключить от сети.

#### **Опыт № 1. Определение постоянной калориметра.**

Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время опыта весь калориметрический процесс делится на три периода:

1. Предварительный период, необходим для выравнивания температуры всех составных частей калориметра.
2. Главный период - время протекания изучаемого процесса, то есть период, в течение которого будет протекать реакция нейтрализации;
3. Заключительный период.

Перед измерением тепловых эффектов необходимо определить постоянную калориметра  $K$ . По физическому смыслу  $K$  представляет количество тепла, необходимое для нагревания калориметра на 1°С. Величина  $K$  постоянна только для данного калориметра и данного количества жидкости. Эта постоянная зависит от теплоемкости всех составных частей калориметра. Для нагревания калориметра на  $\Delta t$  потребуется тепла:

$$\bar{Q} = K \cdot \Delta t$$

Значение  $K$  можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако результат будет неточным. Более точное значение  $K$  получают экспериментально.

Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точного количества вещества, теплота растворения которого известна (таблица 2). Определив  $\Delta t$ , вычисляют по уравнению значение  $K$ .

В стакан налить  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды (объем отмерить мерным цилиндром) и поместить якорь магнитной мешалки. Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой. Через отверстие в крышке установить термодатчик таким образом, чтобы он был максимально погружен в воду, но не касался стенок стакана и не мешал вращению магнитной мешалки. Оставить установку приблизительно на 5 минут для выравнивания температуры всех составных частей. В это время на пленке с помощью весов необходимо взвесить 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (например, KCl).

Запустить запись данных. **После записи 25 точки** высыпать с пленки взвешенную соль в стакан с дистиллированной водой.

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке «Результаты», но рекомендуется записывать данные параллельно с прибором в таблицу 5.

Таблица 5

### Экспериментальные данные

№	Время, сек	Значение температуры, °С		
		Растворение KCl	Нейтрализация и разведение	Разведение
1	5			
2	10			
3	15			
...				
60	300			

*\*всего должно быть 60 точек, таблицу готовьте заранее*

**По окончании каждого опыта** достать термодатчик из стакана, убрать крышку, ополоснуть термодатчик дистиллированной водой из промывалки и осушить фильтровальной бумагой. Якорь магнитной мешалки достать с помощью специальной металлической палочки, ополоснуть его дистиллированной водой. Содержимое стакана вылить, стакан вымыть сначала водопроводной водой, затем ополоснуть дистиллированной водой. Вымыть при необходимости мерный цилиндр и носик дозатора.

#### Опыт № 2. Определение суммарной теплоты нейтрализации и разведения.

В стакан налить  $100 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия NaOH с концентрацией  $0,15 \text{ моль/дм}^3$  (объем отмерить мерным цилиндром) и поместить якорь магнитной мешалки. Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой. Через отверстие в крышке установить термодатчик таким образом, чтобы он был максимально погружен в воду, но не касался стенок стакана и не мешал вращению магнитной мешалки. Оставить установку приблизительно на 5 минут для выравнивания температуры всех составных частей.

Запустить запись данных. **После записи 25 точки** с помощью дозатора добавить  $3 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты HCl с концентрацией  $5 \text{ моль/дм}^3$ .

По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке «Результаты», перенести их в таблицу 4. Изменение температуры в процессе определяют графическим способом.

### Опыт № 3. Определение теплоты растворения

В стакан налить 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (объем отмерить мерным цилиндром) и поместить якорь магнитной мешалки. В дальнейшем опыт и расчеты проводятся *аналогично опыту №2*.

#### Обработка результатов.

Пункты 1-3 смотри в части А.

4. Определив по графику изменение температуры  $\Delta t$  в опыте №2, рассчитать теплоту процесса по формуле:

$$Q_2 = K \cdot \Delta t,$$

и пересчитать полученное значение на 1 моль реагентов.

5. Аналогичным образом по результатам опыта № 3 определить теплоту растворения 1 моль кислоты в воде ( $Q_3$ ).

6. По разнице значений  $Q_2$  и  $Q_3$  определить истинную теплоту нейтрализации кислоты щелочью.

7. Сравнить полученный результат со справочными данными.

8. Сделать вывод по работе.

## Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Краткие теоретические сведения.

Известно, что при внесении в растворитель растворенного вещества, свойства растворов меняются, и в ряде случаев изменения зависят не от природы растворенного вещества, а от его концентрации в растворе, т. е. от числа частиц в объеме. Такие свойства называются коллигативными (от лат. *colligatus* – «связанный») К ним, прежде всего, относится *понижение давления насыщенного пара* и связанные с этим явления свойства растворов имеют *повышенную температуру кипения* (эбуллиоскопия) и *пониженную температуру замерзания* (криоскопия) по сравнению с чистым растворителем, а также *осмос*.

Любая жидкость при данной температуре характеризуется постоянством давления насыщенного пара. При растворении в жидкости какого-либо твёрдого вещества давление пара жидкости понижается. Таким образом, давление пара растворителя над раствором всегда ниже давления пара чистого растворителя при той же температуре. Разность между числовыми значениями давления пара чистого растворителя и давления пара раствора называется обычно понижением давления пара растворителя над раствором. В 1887 году французский физик Рауль Франсуа Мари (1830-1901) на основании многочисленных опытов с растворами различных твёрдых веществ и нелетучих жидкостей установил следующий закон: **в разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре понижение давления пара пропорционально количеству вещества, растворённого в данном количестве растворителя.** Математически закон выражается формулой:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_{\text{р.в.}}$$

где  $p_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

$p$  – давление насыщенного пара над раствором;

$N_{p.v.}$  – мольная доля растворенного вещества.

Объяснение этому закону даёт молекулярно-кинетическая теория. Давление находящегося над жидкостью насыщенного пара зависит от числа молекул, испаряющихся с поверхности жидкости в единицу времени. При внесении в растворитель нелетучего растворенного вещества часть свободной поверхности будет занята молекулами этого вещества. Поэтому число молекул растворителя, покидающих поверхность раствора в единицу времени, становится меньше, чем в случае чистого растворителя при той же температуре, и давление пара понижается. Измерением понижение давления пара раствора можно пользоваться для определения молекулярной массы растворённых веществ. Однако на практике обычно применяется другой, более удобный метод определения молекулярной массы, называемый **криоскопическим**, и основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора.

Все чистые вещества характеризуются строго определённой температурой замерзания. Так, чистая вода при нормальном атмосферном давлении замерзает при  $0^\circ\text{C}$ ; бензол при  $+5,5^\circ\text{C}$ . Эти температуры сохраняются неизменными до тех пор, пока вся жидкость не замёрзнет или не превратится в пар.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворённого вещества понижает давление насыщенного пара, и, как следствие, – точку (или температуру) замерзания растворителя. Наглядно это можно показать при помощи диаграммы состояния воды (рис.1).

На этой диаграмме линии ОА, ОВ и ОС представляют кривые равновесия между фазами ж-п, тв-п и тв-ж соответственно. Точки кривой ОА показывают, при каких температурах и давлениях могут одновременно существовать в равновесии вода и пар; точки кривой ОВ определяют условия равновесия между льдом и паром, а кривой ОС – между льдом и жидкостью. Все три кривые пересекаются в точке О, указывающей  $T$  и  $P$ , при которых могут находиться в равновесии все три фазы. Поэтому точка О называется тройной точкой, ей отвечает давление  $0,6\text{ кПа}$  и температура  $+0,01^\circ\text{C}$ .

При добавлении к воде растворенного вещества давление насыщенного пара над раствором при какой-то конкретной температуре будет меньше, чем над чистой водой, т. е.

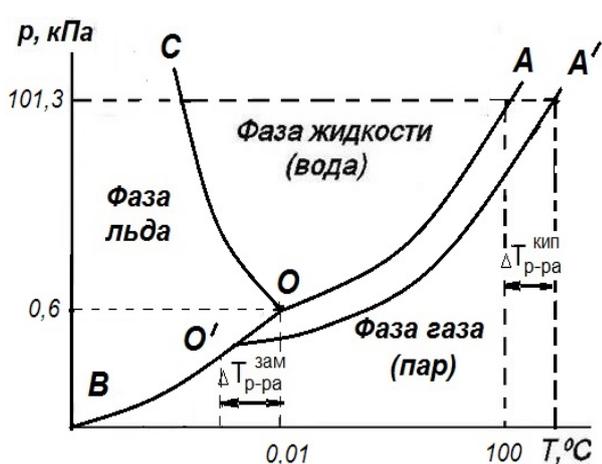


Рис. 1. Диаграмма состояния воды

кривая ОА сместится вправо ( $O'A'$ ). Кривая ОВ показывает давление пара над твердым растворителем. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково, иначе пар будет переходить от одной фазы к другой до полного исчезновения той из них, над которой давление пара больше. Одновременное существование льда и раствора будет возможно только при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ , и именно при такой, при которой давление их паров станет одинаковым. Другими словами, раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Температуры замерзания воды и раствора определяются как проекции точек О и  $O'$  на ось абсцисс. Разность температур кристаллизации растворителя и раствора называется *понижением температуры кристаллизации раствора*. Таким образом, из закона Рауля вытекает следствие: **растворы**

характеризуются меньшей по сравнению с чистым растворителем температурой замерзания, и чем выше концентрация растворенного вещества в растворе, тем больше понижение температуры кристаллизации раствора. Поэтому справедливо равенство:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$

где  $K$ -коэффициент пропорциональности, называемый криоскопической постоянной,  $m$ - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг.

Наоборот, температура кипения раствора выше, чем чистого растворителя для одного и того же внешнего давления, что также будет видно из диаграмм Р-Т. Ясно, что чем больше вещества находится в растворе, тем ниже будет располагаться кривая ОА по сравнению с кривой испарения чистого растворителя. Это свойство повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем называется *эбуллиоскопией*. По аналогии с криоскопией увеличение содержания вещества в растворе будет повышать температуру кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

где  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная,  $m$  – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг.

Коэффициенты  $K$  и  $E$  – это индивидуальные характеристики растворителей, они не связаны с природой растворенного вещества, имеют размерность кг/моль·К и соответствуют такому изменению температуры раствора, если концентрация растворенного вещества в нем равна 1 моль/кг. Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные некоторых растворителей приведены в таблице 1.

Молярную массу растворенного нелетучего вещества-неэлектролита находят путем измерения понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения раствора. Т. е на практике измеряют  $\Delta T_{\text{зам}}$  или  $\Delta T_{\text{кип}}$  и при известных массах растворителя и растворенного вещества можно рассчитать значение молекулярной массы введенного в растворитель вещества по формулам:

Таблица 1

### Характеристики некоторых растворителей

Растворитель	$K$	$E$	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Вода	1,86	0,52	1,00
Бензол	5,10	2,57	0,88
Пиридин	4,97	2,69	0,98
Уксусная кислота	3,90	3,10	1,05
Фенол	7,30	3,60	1,07
Нитробензол	6,90	5,27	1,20

$$M_{\text{р.в.}} = K \cdot \frac{1000 \cdot m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (1) \quad \text{или} \quad M_{\text{р.в.}} = E \cdot \frac{1000 \cdot m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (2)$$

В данной работе предлагается определить молекулярную массу растворенного в ледяной уксусной кислоте вещества криоскопическим методом. Заметим, что этим методом можно определить значение  $M_{\text{р.в.}}$  только в том случае, если молекулы растворенного вещества не ассоциируют в данном растворителе, а концентрация вещества достаточно мала. В основном этот метод применяют для определения значения органических веществ и ковалентных неорганических со-

единений. Если при понижении температуры выпадают одновременно кристаллы чистого растворителя и растворенного вещества, то получить достоверные данные о молярной массе этого вещества нельзя даже для сильно разбавленного раствора.

**Цель работы:** определить молярную массу вещества X по понижению температуры замерзания раствора этого вещества в ледяной уксусной кислоте.

**Оборудование и реактивы:** криостат, термометр Бекмана, пробирка стеклянная, цилиндр, капилляр на 0,1 см<sup>3</sup>, ледяная уксусная кислота.

### Устройство термометра Бекмана

Температуры замерзания разбавленного раствора вещества X отличаются от температуры замерзания чистого растворителя очень незначительно – на десятые доли градуса, поэтому понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$  определяют с помощью специального термометра – термометра Бекмана (рис. 2), который используется для измерения небольших разностей температур, но не абсолютных значений температуры.

Термометр имеет два резервуара: нижний основной 1 и верхний запасной 2, соединённые капилляром 3. Термометр имеет шкалу 4 длиной 25-30 см. разделённую на 5-6°. Цена деления шкалы 0,01°, т.е. данным термометром можно фиксировать значения температуры с точностью до сотых.

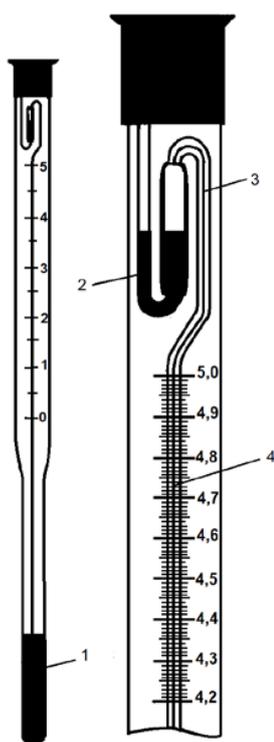


Рис. 2. Устройство термометра Бекмана

Наличие запасного резервуара позволяет менять количество ртути в нижнем резервуаре. Благодаря этому термометр можно использовать в широком диапазоне температур (от -35 до +250°). Перед работой термометр должен быть настроен так, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра (настройку термометра осуществляет инженер-химик до начала занятий).

### При работе с термометром Бекмана соблюдайте особую осторожность!

Если нарушилась целостность термометра, и произошло попадание ртути из резервуаров наружу, то необходимо горизонтальные поверхности, на которые попала ртуть, обработать концентрированным раствором перманганата калия или хлорной извести. Всем присутствующим покинуть помещение лаборатории.

## Методика эксперимента

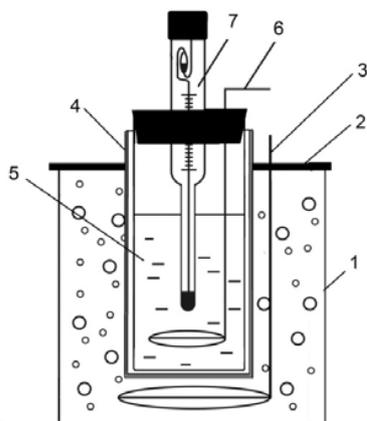


Рис 3. Криостат

Эксперименты по определению молярной массы веществ проводят в криостате (рис. 3). Сосуд 1 на 2/3 объема заполняют охлаждающей смесью (вода со снегом или льдом). В отверстие крышки 2 вставляют мешалку 3. В центральное отверстие крышки вставляют пробирку-чехол 4. В тщательно вымытую сухую пробирку 5 наливают 25 мл ледяной уксусной кислоты, помещают мешалку 6 и термометр Бекмана 7, и закрывают пробирку пробкой. Термометр должен быть установлен так, чтобы он не соприкасался со стенками пробирки, а его нижний резервуар был полностью погружен в жидкость.

Подготовленную таким образом пробирку с растворителем погружают в пробирку-чехол, чтобы понизить температуру растворителя до величины, близкой к температуре его замерзания.

Придерживая одной рукой термометр за верхнюю часть, другой рукой начинают перемешивать растворитель, следя при этом за показанием термометра. Когда снижение температуры замедляется или прекратится совсем, скорость размешивания увеличивают, что способствует кристаллизации растворителя. При кристаллизации температура растворителя повышается, наибольшее ее значение соответствует истинной температуре замерзания – именно это значение записывают в таблицу экспериментальных данных.

Пробирку с кристаллами растворителя вынимают из пробирки-чехла и нагревают руками для расплавления кристаллов. Вновь собирают криостат и определяют  $T_{\text{зам}}$  растворителя еще 2-3 раза. Расхождение между результатами не должно превышать 0,01 градуса.

Пробирку с растворителем извлекают из чехла, расплавляют кристаллы руками. Приподняв пробку с мешалкой и термометром Бекмана, капилляром вводят 0,1 мл указанного преподавателем вещества. Измеряют температуру замерзания раствора аналогично описанным выше операциям с чистым растворителем. За  $T_{\text{зам}}$  раствора принимают наибольшее значение температуры по термометру Бекмана. Опыт повторяют 2-3 раза до получения сходимых результатов, каждый раз расплавляя кристаллы в пробирке.

Таблица 2

### Результаты измерений

Объем, мл	Масса*, г	Показания термометра Бекмана	Понижение $T_{\text{зам}}$ ( $\Delta T_{\text{зам}}$ )
$V_0$ (растворителя)	$m_{\text{р-ля}}$	1-ое измерение – 2-ое измерение – 3-е измерение – Среднее значение –	—
$V_1$ вещества	$m_1$ вещества	1-ое измерение – 2-ое измерение – 3-е измерение – Среднее значение –	
$V_2$ вещества	$m_2$ вещества	1-ое измерение – 2-ое измерение – 3-е измерение – Среднее значение –	

плотности веществ узнать у преподавателя

Аналогично определяется температура замерзания раствора с новой порцией исследуемого вещества, при этом масса вещества в новом растворе ( $m_2$ ) рассчитывается по сумме первой и второй добавок. Результаты измерений заносят в таблицу 2.

#### **Обработка результатов**

По формуле (1) рассчитывают значение молярной массы по результатам трех экспериментов, затем находят среднее значение  $M_{р.в.}$ . У преподавателя узнают, какое вещество было выдано для эксперимента и находят относительную ошибку:

$$\delta = \frac{M_{рв}^{эксп} - M_{рв}^{ист}}{M_{рв}^{ист}}$$

Проанализируйте причины погрешности, сделайте вывод по работе.

### **Лабораторная работа № 3 АДСОРБЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ**

#### **Краткие теоретические сведения.**

Состояние, в котором находятся молекулы в поверхностном слое твердого или жидкого тела, существенно отличается от состояния молекул в объеме тела, причиной чего является нескомпенсированность межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела фаз, т. е. наличие силового поля. Молекулы поверхностного слоя характеризуются избытком свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , поэтому поверхностные слои по многим физико-химическим свойствам (удельная энергия, плотность, вязкость, электрическая подвижность) резко отличаются от объемных слоев фазы.

Особенности состояния поверхностных слоев определяют и такой физико-химический процесс, как *сорбция* – поглощение газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями. Вещества-поглотители называются *сорбентами*, поглощаемые газы или растворимые вещества – *сорбатами* или *сорбтивами*.

Следует различать понятия аб- и адсорбция. *Абсорбция* – процесс поглощения газа или растворимого вещества всем объемом твердого тела или жидкости. Проникновение поглощаемого вещества осуществляется путем диффузии. *Адсорбция* – самопроизвольное концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности раздела фаз.

Адсорбируемое вещество называют *адсорбатом*, адсорбирующее вещество – *адсорбентом*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Природа адсорбционных сил может быть очень разнообразной. Как правило, физическая сорбция осуществляется за счет слабых межмолекулярных вандерваальсовых сил взаимодействия, а хемосорбция – за счет образования химических связей между молекулами сорбента и сорбата. Между физической адсорбцией и хемосорбцией существует множество промежуточных случаев, например, адсорбция за счет образования водородных связей или электростатического взаимодействия. Одними из главных отличительных критериев физической и хемосорбции служат теплота адсорбции и скорость адсорбции/десорбции.

С термодинамической точки зрения адсорбция – самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов компонента в объеме и поверхностном слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса системы.

Величину адсорбции ( $\Gamma$ ) принято выражать количеством адсорбируемого вещества ( $x$ ) на единицу поверхности ( $\text{моль}/\text{м}^2$ ) или на единицу массы ( $\text{моль}/\text{кг}$ ) адсорбента (на практике так же используются величина удельной адсорбции – число грамм адсорбата на единицу массы адсорбента), то есть

$$\Gamma = \frac{x}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{x}{m}$$

Чем больше поверхность адсорбента, тем лучше адсорбируется вещество. Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка, а также важные процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы, проходят через поверхности раздела: «твердое тело – газ», «твердое тело – жидкость», «жидкость – жидкость» или «жидкость – газ».

Твердые адсорбенты – это природные и искусственные материалы с большой наружной или внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция из граничащих с ней газов или растворов.

В зависимости от интенсивности силового поля на поверхности адсорбента и под влиянием различных внешних условий могут образовываться адсорбционные слои толщиной в одну молекулу (мономолекулярная адсорбция) или в несколько молекул (полимолекулярная адсорбция).

Адсорбция на границе твердое тело-раствор сложна из-за физической неоднородности поверхности твердых тел (наличие дефектов поверхности – трещин, дислокаций, выходом разных граней кристалла на поверхность и т. д.). Кроме того, адсорбция из растворов на твердом адсорбенте осложняется наличием третьего компонента – растворителя, молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента. Чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбент, тем лучше адсорбция растворенного вещества.

В большинстве случаев невозможно непосредственно определить удельную поверхность твердого адсорбента, поэтому в основном используют эмпирические зависимости.

**Активированный уголь** – пористое вещество, которое получают путем активации различных углеродсодержащих материалов органического происхождения: древесного угля, каменноугольного кокса, скорлупы кокосовых орехов и пр. Сущность активации состоит во вскрытии пор, находящихся в углеродном материале в закрытом состоянии и осуществляется она обработкой сырья водяным паром при температуре 600-1000°C, благодаря чему появляется пористость материала и, как следствие, очень большая удельная поверхность на единицу массы и высокая поглощательная способность.

Как правило, адсорбция увеличивается с ростом концентрации вещества, однако это увеличение не беспредельно, через некоторое время устанавливается предельная величина адсорбции, отвечающая равновесию между обеими фазами. Адсорбционное равновесие описывается изотермами адсорбции, которые устанавливают взаимосвязь количества поглощенного адсорбентом вещества ( $A$ ) от его равновесной концентрации в растворе ( $C$ ). В теории адсорбции предложено множество именных изотерм адсорбции, в каждой из которых делаются определенные допущения, например, относительно однородности/неоднородности поверхности сорбента, энергии взаимодействия частиц и др.

Наиболее известные и распространенные изотермы адсорбции приведены в таблице 1. Чтобы полученные экспериментальные данные отнести к какой-либо модели адсорбции, полученные на практике значения  $A$  и  $C$  обрабатывают в линейных координатах каждой изотермы и делают вывод, к какому уравнению наиболее приближены экспериментальные данные.

### Основные модели сорбции веществ на твердых сорбентах

Модель	Основные постулаты	Уравнение адсорбции	Линейные уравнения
Ленгмюра	Модель описывает локализованную мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородной поверхности адсорбента	$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$	$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{C}{A_{\infty}}$
Фрейндлиха	Модель описывает сорбцию на твердых сорбентах с энергетически неоднородной поверхностью при средних концентрациях адсорбата	$A = BC^{\frac{1}{n}}$	$\lg A = \lg B + \frac{1}{n} \lg C$

где  $A$  – удельная адсорбция,  $C$  – равновесная концентрация адсорбата,  $K$  – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента,  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного слоя).  $B$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха – эмпирические константы.

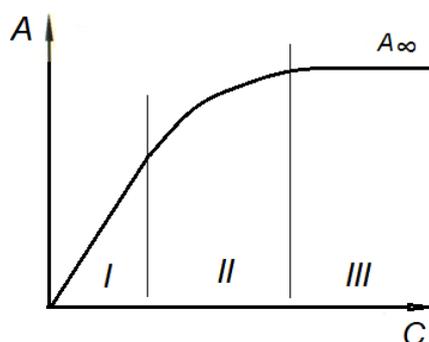


Рис.1. Изотерма Ленгмюра

На рисунке 1 представлен вид изотермы Ленгмюра, на которой можно выделить три участка:

I – область малых концентраций ( $KC \ll 1$ ), тогда  $A = A_{\infty}KC$ , величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (уравнение Генри).

II – область средних концентраций.

III – область больших концентраций ( $KC \gg 1$ ), тогда  $A = A_{\infty}$ , вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

Изотерма Фрейндлиха имеет графически схожий вид, но отличается от изотермы Ленгмюра отсутствием участка насыщения.

#### А. АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

**Цель работы:** изучить процесс адсорбции красителя на границе жидкой и твердой фазы. Построить изотерму адсорбции. Определить константы в уравнениях Фрейндлихе и Ленгмюра.

**Оборудование и реактивы:** фотоэлектроколориметр со светофильтром ( $\lambda = 610$  нм), кюветы ( $l = 1$  см) – 2 шт., колбы мерные с пробками  $100 \text{ см}^3$  – 6 шт., колбы конические  $250 \text{ см}^3$  – 12 шт., воронки для фильтрования – 6 шт., бюретка  $25 \text{ см}^3$ , штатив для бюретки, стакан  $100 \text{ см}^3$ , стакан для слива ( $400 \text{ см}^3$ ), встряхиватель, секундомер, груша резиновая, бумага фильтровальная, уголь активированный, раствор метиленового голубого  $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ .

Метиленовый голубой (метиленовый синий,  $\text{N,N,N',N'}$  – тетраметилтионина хлорид тригидрат) – тиазиновый краситель, применяется для окраски хлопка, шерсти и шелка. Используется в медицине в качестве антисептика и антидота, в микроскопии как красящее вещество. Метиленовый голубой применяют при тестировании активированного угля в водоочистке.

В ходе процесса сорбции концентрация красителя будет меняться. Следить за ее изменением можно фотоколориметрическим методом, основанном на измерении интенсивности прошедшего через окрашенный раствор света. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее он поглощает свет. Существует линейная зависимость количества поглощенного определенной длины волны

света ( $D$ ) от концентрации поглощающего вещества  $C$ , называемая законом Ламберта-Бугера Бэра:

$$D = \varepsilon l C,$$

где  $D$  называется оптической плотностью раствора и будет измеряться с помощью фотоколориметра;

$C$  – молярная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения красителя

$l$  – толщина поглощающего слоя, см.

### Порядок выполнения работы

#### Опыт № 1. Адсорбция метиленового голубого на активированном угле.

В шести мерных пронумерованных колбах объемом 100 см<sup>3</sup> необходимо приготовить растворы метиленового голубого разной концентрации ( $C_0$ ) из исходного раствора с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для этого необходимо заполнить бюретку исходным раствором метиленового голубого и в соответствии с таблицей 1 перенести указанные объемы исходного раствора в мерные колбы. Довести содержимое колб дистиллированной водой до метки, закрыть пробки и перемешать.

Таблица 1

#### Результаты эксперимента

№	$V_{\text{исх.}}$ , см <sup>3</sup>	$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$D$	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$A$ , моль/г	$C/A$	$\lg A$	$\lg C$
1	5							
2	10							
3	15							
4	20							
5	25							
6	30							

Полученные растворы полностью перелить в пронумерованные конические колбы на 250 см<sup>3</sup> и установить их на платформу встряхивателя. В каждую колбу добавить 0,25 г активированного угля (1 таблетка), включить встряхиватель и засесть время 20 минут.

*Пока идет процесс адсорбции необходимо вымыть мерные колбы и приступить к опыту 2.*

#### Опыт № 2. Построение градуировочного графика для определения точной концентрации метиленового голубого после адсорбции.

В шесть мерных колб объемом 100 см<sup>3</sup> с помощью бюретки отмерить точные количества исходного раствора метиленового голубого в соответствии с таблицей 2. Довести объем каждой колбы дистиллированной водой до метки, закрыть пробкой и перемешать.

В одну кювету в качестве раствора сравнения наливают дистиллированную воду. Устанавливают кювету с раствором сравнения в фотоэлектроколориметр и обнуляют оптическую плотность.

В другую кювету наливают раствор метиленового голубого, предварительно ополоснув кювету этим же раствором, устанавливают в фотоэлектроколориметр и записывают показание оптической плотности. Фотометрируют растворы известной концентрации в порядке ее увеличения и записывают результаты в таблицу 2.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости  $D = f(C)$ . Рекомендуется определить в Excel уравнение прямой для более точных расчетов.

### Результаты измерений для построения градуировочного графика

№	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{исх.}}, \text{ см}^3$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$C_0, \text{ моль/дм}^3$						
$D$						

По прошествии 20 минут встряхиватель выключают, достают колбы с раствором и углем. Фильтруют содержимое колб с помощью воронки через бумажный фильтр в чистые конические колбы (в соответствии с номерами). Полученный фильтрат фотометрируют (определяют оптическую плотность  $D$ ) и по градуировочному графику определяют точную равновесную концентрацию ( $C$ ) красителя в растворе. Эти данные записывают в таблицу 1.

Удельную адсорбцию метиленового голубого вычисляют по разнице концентраций в растворе:

$$x = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

где  $m$  – навеска адсорбента, г;  $V$  – объем раствора, взятый для адсорбции, равный  $0,1 \text{ дм}^3$ ;  $C_0$  – концентрация метиленового голубого в растворе до адсорбции, моль/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация метиленового голубого в растворе после адсорбции, моль/дм<sup>3</sup>.

#### Обработка результатов

Обработку результатов эксперимента рекомендуется проводить в программе MS Excel.

1. Построить градуировочный график и определить уравнение прямой  $D = f(C)$ .
2. Заполнить таблицу 1.
3. Построить изотерму адсорбции – график зависимости удельной адсорбции от равновесной концентрации красителя при постоянной температуре  $A = f(C)$ .

Константы в уравнении Ленгмюра ( $A_\infty$  и  $K$ ) находят графическим методом, используя линеаризованную форму уравнения:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{C}{A_\infty}$$

График строят в виде зависимости  $\frac{C}{A} = f(C)$ .

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $\frac{1}{A_\infty K}$ , тангенс угла наклона прямой равен

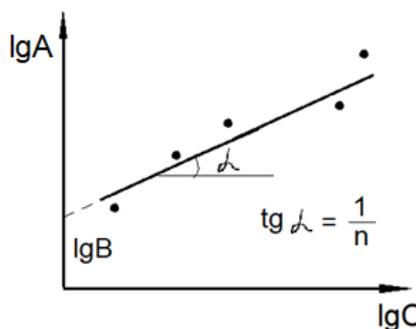
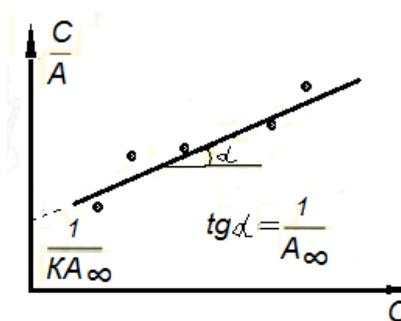
$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{A_\infty} \quad (\text{в уравнении прямой коэффициент } a)$$

Константы в уравнении Фрейндлиха  $K$  и  $n$  находят графическим путем, используя линеаризованную форму уравнения:

$$\lg A = \lg B + \frac{1}{n} \lg C$$

График строят в виде зависимости  $\lg A = f(\lg C)$ .

Экстраполяция до оси ординат дает отрезок равный  $\lg B$  (свободный коэффициент в уравнении прямой  $b$ ), тангенс угла наклона равен  $\text{tg } \alpha = 1/n$  (в уравнении прямой коэффициент  $a$ ).



4. Сравнивают коэффициенты корреляции для линейных зависимостей по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха и делают вывод – какая из изотерм наилучшим образом описывает процесс адсорбции метиленового голубого на активированном угле.

## В. АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

**Цель работы:** изучить процесс адсорбции на границе жидкой и твердой фазы. Построить изотерму адсорбции. Определить константы в уравнениях Фрейндлиха.

**Оборудование и реактивы:** колбы мерные с пробками 100 см<sup>3</sup> – 6 шт., колбы конические 250 см<sup>3</sup> – 12 шт, воронки для фильтрования – 6 шт., бюретка 25см<sup>3</sup>, штатив для бюретки, пипетки, стакан 100 см<sup>3</sup>, встряхиватель, секундомер, груша резиновая, бумага фильтровальная, уголь активированный, 2 М раствор уксусной кислоты.

### Опыт № 1. Адсорбция уксусной кислоты на активированном угле

В пяти мерных пронумерованных колбах на 100 мл методом разбавления необходимо приготовить растворы уксусной кислоты разных концентраций ( $C_0$ ) из исходного 2М раствора. В соответствии с таблицей 1 рассчитывают объемы исходного раствора для разбавления. Пипетками переносят исходный раствор в мерные колбы, доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки, и перемешивают растворы.

Таблица 1

### Определение концентрации растворов кислоты

№ колбы	1	2	3	4	5
$C_0$ кислоты, М	0,02	0,05	0,1	0,2	0,4
$V$ исх.раствора, мл					
Аликвоты для титрования, мл	50	50	25	10	5
$V_{\text{титранта}}$ , мл					

Полученные растворы полностью перелить в пронумерованные конические колбы на 250 см<sup>3</sup> и установить их на платформу встряхивателя. В каждую колбу добавить по 1 г активированного угля, включить встряхиватель и засесть время 10 минут.

Бюретку заполняют стандартизированным раствором щелочи.

По окончании встряхивания содержимое каждой колбы фильтруют через воронки с бумажными фильтрами в пронумерованные чистые конические колбы на 250 см<sup>3</sup>. Из прозрачных фильтратов отбирают пипетками аликвоты согласно таблице 1 и переносят их в конические колбы для титрования на 100 мл, в каждую колбы добавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют из бюретки раствором щелочи с известной концентрацией. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

### Обработка результатов

По результатам титрования рассчитывают концентрации растворов уксусной кислоты  $C_1$  после сорбции. Удельную адсорбцию уксусной кислоты вычисляют по разнице концентраций в растворе:

$$x = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

где  $m$  – навеска адсорбента, г;  $V$  – объем раствора, взятый для адсорбции, равный 0,1дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – концентрация кислоты в растворе до адсорбции, моль/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация кислоты в растворе после адсорбции, моль/дм<sup>3</sup>. Заполняют таблицу 2.

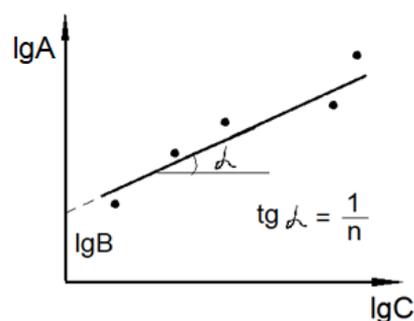
## Результаты измерений

№	$C_0$ , моль/л	$C_1$ , моль/л	$x=C_0 - C_1$	$lgx$	$lgC_1$
1					
2					
3					
4					
5					

1. Из данных таблицы строят изотерму адсорбции уксусной кислоты на активированном угле, т. е. график зависимости  $x = f(C_1)$ .

2.

Константы в уравнении Фрейндлиха  $K$  и  $n$  находят графическим путем, используя линеаризованную форму уравнения:  $lg A = lg B + \frac{1}{n} lg C$ . График строят в виде зависимости  $lg A = f(lg C_1)$ . Экстраполяция до оси ординат дает отрезок равный  $lg B$  (свободный коэффициент в уравнении прямой  $b$ ), тангенс угла наклона равен  $tg \alpha = 1/n$  (в уравнении прямой коэффициент  $a$ ).



## Лабораторная работа № 4 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### Краткие теоретические сведения.

*Химическая кинетика* изучает скорость химических процессов и зависимость их от различных факторов. Кинетические исследования позволяют определить порядок и константу скорости реакции, число и характер промежуточных продуктов, энергию активации реакции, выявить влияние природы растворителя, установить характер и число связей, разрываемых в ходе реакции и так далее.

*Порядок реакции* определяется суммарной величиной показателей степени при концентрации в уравнении скорости, то есть в выражении закона действующих масс:

$$v = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}$$

каждый из показателей степени при концентрациях в уравнении скорости выражает частный порядок реакции, а их сумма ( $n_1 + n_2$ ) – это полный порядок реакции.

Если порядок равен единице, то реакцию называют реакцией первого порядка, если двум – второго порядка и так далее. Порядок реакции может быть дробным. Порядок всегда определяют экспериментально по зависимости скорости химического процесса от концентрации реагентов.

Контроль за изменением концентрации реагентов (или продуктов) можно осуществлять разными способами: титриметрическим, фотометрическим, кондуктометрическим и прочими.

Скорость химических реакций растет с повышением температуры. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от температуры описывается *эмпирическим правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции увеличивается в  $2 \div 4$  раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

где  $k_{T+10}$  – константа скорости при температуре  $T+10$ ,

$k_T$  – константа скорости той же реакции при температуре  $T$ .

Отношение  $\frac{k_{T+10}}{k_T}$  называется температурным коэффициентом скорости химической реакции или коэффициентом Вант-Гоффа и обозначается обычно  $\gamma$ .

Более точно зависимость скорости реакции от температуры передается *уравнением Аррениуса*. В интегральном виде:

$$k = e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

В дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $T$  – температура (К),  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·град,  $E_a$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль.

Для небольшого интервала температур ( $T_1 \neq T_2$ ) величину  $E_a$  можно считать постоянной. После интегрирования уравнения с учетом этих условий получаем:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}$$

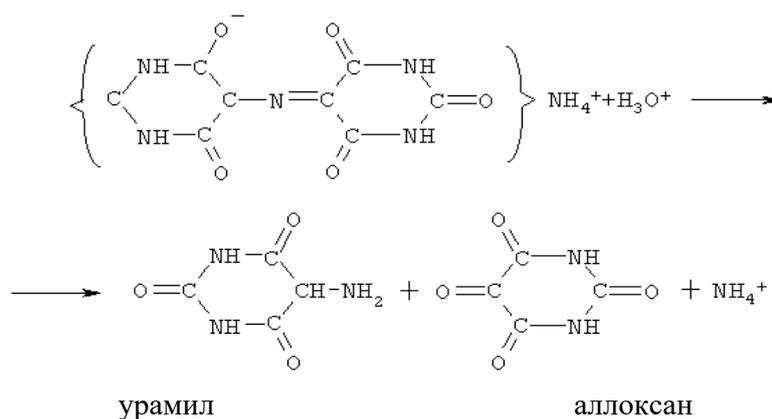
$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

## А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРЕКСИДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

**Цель работы:** определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мурексида в кислой среде.

**Оборудование и реактивы:** фотоколориметр, 2 кюветы ( $l = 1$  см), (длина волны 525 нм), термостат, термометр, дозатор, раствор мурексида, раствор серной или соляной кислоты с концентрацией  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В кислой среде органический краситель мурексид (пурпурат аммония) разлагается по реакции:



Если концентрация мурексида в реакционной смеси намного меньше концентрации кислоты, то концентрацию последней можно считать практически не изменяющейся в ходе реакции и кинетику этой реакции можно описать уравнением первого порядка:

$$v = k \cdot C_{кр} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Поскольку в ходе реакции краситель разрушается с образованием бесцветных продуктов, т. е. раствор обесцвечивается, за ходом этой реакции можно следить при помощи фотометрического метода, основанного на том, что интенсивность прошедшего через окрашенный раствор света тем меньше, чем выше концентрация раствора. Существует линейная зависимость количества поглощенного определенной длины волны света ( $D$ ) от концентрации поглощающего вещества, называемая законом Ламберта-Бугера Бэра:

$$D = \varepsilon l C, \quad \text{где}$$

$C$  – молярная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения красителя;

$l$  – толщина поглощающего слоя, см.

Величина  $D$  называется оптической плотностью раствора и будет измеряться с помощью фотоколориметра.

Осуществив преобразование кинетического уравнения к виду

$$\ln D = \ln D_0 - kt,$$

определение константы скорости исследуемой реакции можно проводить на основании линейной зависимости  $\ln D$  от  $t$  по тангенсу угла наклона прямолинейного участка.

### Порядок выполнения работы

#### Опыт № 1

Первый опыт проводят при комнатной температуре. В одну из кювет наливают дистиллированную воду и устанавливают ее в фотоколориметр, и выводят его показания на нуль. В другую кювету помещают дозатором 3 см<sup>3</sup> раствора мурексида, меняют наконечник дозатора и вносят 3 см<sup>3</sup> раствора кислоты, указанной преподавателем. В этот момент начинают отсчет времени по секундомеру. Быстро закрывают крышку фотоколориметра и записывают начальное значение оптической плотности  $D_0$ . Далее записывают показания фотоколориметра через определенные промежутки времени, указанные преподавателем.

Таблица 1

#### Результаты измерений

Температура, °С	Время от начала реакции, мин	Оптическая плотность $D$	$\ln D$	Константа скорости	Период полураспада
$T_1 =$	0	$D_0 =$			
				$k_{\text{среднее 1}} =$	
$T_2 =$	0	$D_0 =$			
				$k_{\text{среднее 2}} =$	

## Опыт № 2

По 5 см<sup>3</sup> растворов мурексида и кислоты помещают в две пробирки и нагревают содержимое пробирок в термостате до температуры T<sub>2</sub> в течение 5-10 мин. Далее из каждой пробирки дозатором отбирают по 3 см<sup>3</sup> раствора красителя и кислоты и смешивают их в кювете, установленной в фотоколориметре. Начинают отсчет времени и далее эксперимент продолжают аналогично опыту 1. Полученные результаты заносят в таблицу 1.

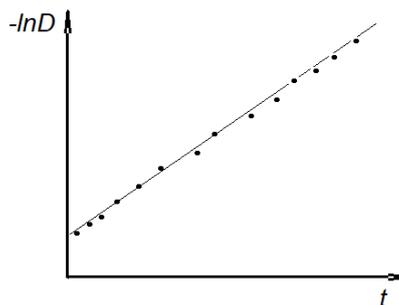
### Обработка результатов

1. По полученным значениям D рассчитывают  $\ln D$ , вносят в таблицу 1.
2. Для каждого значения времени рассчитывают константу скорости по уравнению  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D}$ . Для каждой температуры вычислите среднее значение константы скорости.
3. Другой способ нахождения константы скорости – **графический**.

Для этого строят график зависимости  $-\ln D$  от  $t$  и по тангенсу угла наклона полученной прямой находят  $k$ :

$$-\ln D = -\ln D_0 + kt,$$

Рекомендуется построить график и получить уравнение прямой в программе MS Excel.



4. Сравните константы скорости изученной реакции при разных температурах.
5. Вычислите **период полураспада**  $t_{1/2}$  красителя при каждой исследуемой температуре, используя среднее значение константы скорости:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{ср}}}$$

6. Вычислите **температурный коэффициент**  $\gamma$  реакции в уравнении Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

7. Рассчитайте **энергию активации**  $E_a$  реакции разложения красителя по уравнению Аррениуса:

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

## В. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕННОГО СО ЩЕЛОЧЬЮ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Краткие теоретические сведения

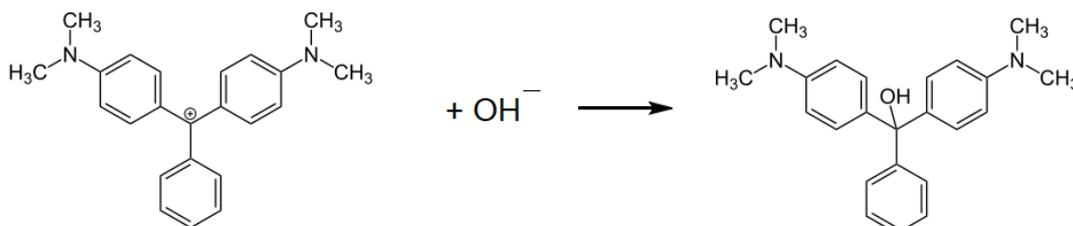
При изучении скоростей химических процессов следят за изменением концентраций веществ (продуктов или реагентов) во времени. Если вещество имеет окраску и в ходе химической реакции она ослабевает вследствие разрушения молекул, то контролировать концентрацию этого вещества удобно фотометрическим методом. Интенсивность прошедшего через окрашенный рас-

твор света тем меньше, чем выше концентрация раствора. Существует линейная зависимость количества поглощенного определенной длины волны света ( $D$ ) от концентрации поглощающего вещества, называемая законом Ламберта-Бугера Бэра:

$$D = \varepsilon l C$$

Величина  $D$  называется оптической плотностью раствора и будет измеряться с помощью специального фотоколориметрического датчика, опущенного в раствор.

Малахитовый зеленый – это органический краситель трифенилметанового ряда, кислотно-основной индикатор, который в щелочной среде переходит в продукт, не поглощающий свет:



Эта реакция необратима, для нее справедливо кинетическое уравнение

$$v = k \cdot C_{\text{кр}} \cdot C_{\text{щ}}$$

Обычно концентрацию щелочи берут в большом избытке, поэтому можно считать, что при этом условии порядок реакции равен 1, т. е. скорость реакции прямо пропорциональна лишь концентрации красителя:

$$v = k \cdot C_{\text{кр}} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Отношение концентраций можно заменить отношением оптических плотностей:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D}$$

**Цель работы:** определить величину константы скорости и энергию активации реакции между малахитовым зеленым и щелочью в водном растворе.

**Оборудование и реактивы:** учебно-лабораторный комплекс «Кинетика», фотоколориметрический датчик (660 нм), термодатчик, якорь магнитной мешалки, мерная колба 100 см<sup>3</sup>, стаканчик термостойкий 100 см<sup>3</sup>, дистиллированная вода, 0,1 М раствор щелочи NaOH, раствор малахитового зеленого с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

#### Опыт № 1

По заданию преподавателя из исходного раствора красителя с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> методом разбавления готовят 100 см<sup>3</sup> раствора заданной концентрации. Раствор перемешивают и переливают в стакан.

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой так, чтобы при установке стакана на 100 см<sup>3</sup> внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал ¾ высоты стакана (но при этом стакан не должен всплывать).

Фотоколориметр и термодатчик закрепляют в лапках штативов по центру стакана так, чтобы они не касались его дна. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбор и изменение параметров осуществляется клавишами ▲▶▼◀, для подтверждения действия используется клавиша «» (Ввод). Выбранный параметр обводится в рамку.

1. Выбрать «Открытый эксперимент, нажать клавишу «Ввод»
  2. Выбрать тип эксперимента «Кинетика».
  3. На вкладке устройства выбрать «Магнитная мешалка», «Термостат», «Фотоколориметр» и «Термодатчик» и подключить их клавишей «Ввод» (рядом появится значок ). При этом готовый к работе датчик «Фотоколориметр» периодически мерцает красным цветом.
  4. Выбрать пункт меню «Проверка», подтвердить пункт «Начать эксперимент».
  5. Осуществился переход во вкладку измерение «Измерение».
  6. Задать интервал измерений 30 секунд, общее количество точек 20
  7. Установить температуру термостата 25°C и включить мешалку  на скорость 2.
  8. По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик дозатором вносят 5 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора щелочи. И сразу же нажимают кнопку запись (зеленая кнопка превращается в красную).
  9. Оптическая плотность в зависимости от времени фиксируется автоматически.
- По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке «Результаты». Результаты измерения записывают в таблицу 2.
- Датчики аккуратно извлекают из стаканчика, споласкивают дистиллированной водой, протирают фильтровальной бумагой.

Таблица 2

### Результаты измерений

№	Время, мин	Оптическая плотность D	$v = \frac{\Delta D}{\Delta t}$ , усл.ед	$\ln D$	Константа скорости k
1					
2					
3					
20					

#### Опыт № 2.

Второй эксперимент проводят аналогично, но вместо комнатной температуры в термостате задают температуру 35°C.

#### Обработка результатов

1. Используя соседние значения A, рассчитайте среднюю скорость в каждом соседнем промежутке времени и внесите значения  $v$  в таблицу.
2. Постройте график зависимости  $v$  от  $t$ . Как меняется скорость реакции по мере ее протекания? Почему?
3. **Графический способ определения константы скорости.** Для каждой температуры постройте график зависимости  $\ln D$  от  $t$  (мин). При работе в MS Excel выделяете значения двух столбцов, выбираете точечный график, правой клавишей мышки выбираете добавление на график линии тренда и уравнения прямой. В уравнении прямой  $y = ax + b$ , свободное слагаемое  $b = \ln D_0$  (по нему находите значение  $D_0$ ) а угловой коэффициент  $a = -k$ .

4. **Аналитический способ определения константы скорости.** Для каждого полученного значения оптической плотности рассчитайте константу скорости по формуле

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D}$$

Для каждой температуры вычислите среднее значение константы скорости.

5. Вычислите **период полураспада**  $t_{1/2}$  красителя при каждой исследуемой температуре

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

6. Вычислите **температурный коэффициент**  $\gamma$  реакции в уравнении Вант-Гоффа.

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

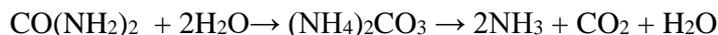
7. Рассчитайте **энергию активации**  $E_a$  реакции разложения красителя по уравнению Аррениуса.

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

## С. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Краткие теоретические сведения

Результаты многочисленных исследований этой реакции указывают на то, что разложение мочевины в водных растворах является многостадийным процессом с образованием карбоната аммония, который далее способен разлагаться на аммиак и углекислоту:



Реакция превращения мочевины в карбонат протекает практически необратимо. Такого рода разложение с заметной скоростью происходит лишь в водных растворах и при повышенных температурах ( $50^\circ\text{C}$  и более), причем протекает по мономолекулярному механизму. В ходе реакции водный раствор органического вещества  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  с ковалентными связями превращается в раствор, диссоциирующей на ионы соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , поэтому электропроводность его со временем растет. Это дает возможность измерять скорость реакции, так как приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта. Влиянием присутствия переменного количества мочевины можно пренебречь.

Как уже указывалось, исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \text{ где}$$

$C_0$  – начальная концентрация мочевины,  $C_x$  концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени,  $C_0 - C_x$  – концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени,  $t$  – время от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Обозначим:  $\kappa_0$  – электропроводность раствора в начальный момент времени,  $\kappa_t$  – электропроводность в данный момент времени  $t$ ,  $\kappa_\infty$  – электропроводность раствора, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Тогда,  $C_0 = \text{const}(\kappa_\infty - \kappa_0)$ ,  $(C_0 - C_x) = \text{const}(\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{const}(\kappa_t - \kappa_0)$ . Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty} - x_0}{x_{\infty} - x_t}$$

Величину  $x_0$  непосредственно экспериментально определить не удастся, так как от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому, величину  $x_0$  находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах  $\ln(x_{\infty} - x_t) = f(t)$  и затем вычисляют  $x_0$ . Величину  $x_{\infty}$  можно определить экспериментально.

Если провести эксперимент при различных температурах, то можно оценить энергию активации данного процесса, используя уравнение Аррениуса.

**Цель работы:** определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

**Оборудование и реактивы:** учебно-лабораторный комплекс «Кинетика», кондуктометрический датчик, термодатчик, якорь магнитной мешалки, весы лабораторные, плитка электрическая, термометр спиртовой (0-100°C), стаканчик термостойкий 100см<sup>3</sup> – 3шт., дистиллированная вода, мочевины кристаллическая.

### Порядок выполнения работы

#### Опыт № 1. Полный гидролиз мочевины

Для определения  $x_{\infty}$  необходимо измерить электропроводность раствора, в котором вся мочевины подверглась разложению. Для этого в тщательно промытый стаканчик на 100 см<sup>3</sup> цилиндром помещают указанный преподавателем объем дистиллированной воды (например, 50 см<sup>3</sup>), в стаканчик добавляют указанную преподавателем навеску мочевины (например 1 г). Стаканчик необходимо нагреть на плитке до температуры 95°C, температуру контролировать по термометру. По достижению заданной температуры стаканчик снимают с плитки и охлаждают при комнатной температуре. Стаканчик с раствором оставляют для дальнейших измерений.

#### Опыт №2. Определение константы скорости при 50°C

Внутреннюю емкость термостата заполняют дистиллированной водой. Объем воды регулируют при помощи резиновой груши так, чтобы при установке стакана на 100 см<sup>3</sup> внутрь термостата уровень термостатирующей жидкости занимал  $\frac{3}{4}$  высоты стакана (но при этом стакан не должен всплывать).

В тщательно промытый стаканчик на 100 см<sup>3</sup> цилиндром помещают указанный преподавателем объем дистиллированной воды (например 50 см<sup>3</sup>). Затем в стаканчик помещают якорь магнитной мешалки и устанавливают его внутри термостата учебно-лабораторного модуля в центре его внутренней емкости.

Кондуктометр и термодатчик закрепляют в лапках штативов по центру стакана так, чтобы они не касались его дна. Далее датчики соединяют с помощью соединительных проводов с учебно-лабораторным модулем.

Выбор и изменение параметров осуществляется клавишами ▲►▼◀, для подтверждения действия используется клавиша «» (Ввод). Выбранный параметр обводится в рамку.

8. Выбрать «Открытый эксперимент, нажать клавишу «Ввод»
9. Выбрать тип эксперимента «Кинетика».
10. На вкладке устройства выбрать «Магнитная мешалка», «Термостат», «Датчик УЭП» и «Термодатчик» и подключить их клавишей «Ввод» (рядом появится значок ).
11. Выбрать пункт меню «Проверка», подтвердить пункт «Начать эксперимент».
12. Осуществился переход во вкладку измерение «Измерение».
13. Задать интервал измерений 60 секунд, общее количество точек 30.
14. Установить температуру термостата 50°C и включить мешалку  на скорость 2.

15. По достижении заданной температуры, которую контролируют с помощью термодатчика, в стаканчик добавляют указанную преподавателем навеску мочевины (например 1 г). После добавления нажимают кнопку запись (зеленая кнопка превращается в красную).

16. Электропроводность в зависимости от времени фиксируется автоматически.

17. По завершении записи данных просмотреть результаты измерений можно во вкладке «Результаты». Результаты измерения записываются.

Датчики аккуратно извлекают из стаканчика и протирают фильтровальной бумагой. Стакан достают из термостата и на его место устанавливают стакан с раствором мочевины после полного ее разложения (из опыта № 1). В стаканчик опустить якорь магнитной мешалки.

Устанавливают датчики в стакан. По термодатчику отслеживают момент, когда температура раствора станет равна 50°C. В это время фиксируют пять значений электропроводности  $\kappa_{\infty}$  (с интервалом  $\approx 15-20$  сек). Для расчетов используют среднее значение.

Стаканчик извлекают и оставляют для следующего опыта.

### Опыт № 3. Определение константы скорости при 70°C

В опыте № 3 эксперимент проводят по методике, указанной в опыте № 2, но вместо температуры 50°C в термостате задают температуру 70°C.

Таблица 1

Результаты измерений и расчетов

Температура	Время, мин	$\kappa$ , См/м	$\kappa_{\infty}$ , См/м	$\kappa_0$ , См/м	$\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_t)$	$k_1$
$T_1 = 50^{\circ}\text{C}$ (323K)	1					
	2					
	3					
	...					
	30					
						$k_{1\text{среднее}}$
$T_2 = 70^{\circ}\text{C}$ (343K)	1					
	2					
	3					
	...					
	30					
						$k_{2\text{среднее}}$

1. **Графический способ определения константы скорости.** Для каждой температуры постройте график зависимости  $\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_t)$  от  $t$  (мин). Осуществите экстраполяцию прямой до точки пересечения с осью ординат. Значение на оси ординат будет равно  $\ln(\kappa_{\infty} - \kappa_0)$ , отсюда выразить  $\kappa_0$ . Тангенс угла наклона прямой будет соответствовать отрицательной константе скорости  $\text{tg}\alpha = -k$ . При работе в MS Excel по экспериментальным данным построить точечный график, добавить на график линию тренда и уравнение прямой. В уравнении прямой  $y = ax + b$ , свободный коэффициент  $b = \ln(\kappa_{\infty} - \kappa_0)$ , а угловой коэффициент  $a = -k$ .

2. **Аналитический способ определения константы скорости.** Для каждого полученного значения электропроводности рассчитайте константу скорости по формуле

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\kappa_{\infty} - \kappa_0}{\kappa_{\infty} - \kappa_t}$$

Для каждой температуры вычислите среднее значение константы скорости.

3. Вычислите **период полураспада**  $t_{1/2}$  мочевины при каждой исследуемой температуре:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

4. Вычислите **температурный коэффициент**  $\gamma$  реакции в уравнении Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \gamma = \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}}$$

Для эксперимента при 50° и 70°С  $\gamma = \sqrt[2]{k_{70}/k_{50}}$

5. Рассчитайте **энергию активации**  $E_a$  реакции разложения мочевины по уравнению Аррениуса:

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

6. Сделайте вывод по работе.

## Лабораторная работа № 5 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### Краткие теоретические сведения

Проводники электрического тока делятся на проводники первого и второго рода. К проводникам первого рода относятся металлы и их сплавы, графит и другие материалы, в которых перенос электричества в проводниках первого рода осуществляется движением электронов по проводнику. Проводниками второго рода называют растворы кислот, щелочей и солей, расплавленные соли и кристаллы некоторых твердых солей – здесь перенос электричества осуществляется движением ионов, и сила тока представляет собой суммарный результат движения катионов и анионов. В случае растворов электролитов, способность проводить электрический ток часто характеризуется величиной **электропроводности**, обратной сопротивлению и выражаемой в си-менсах См.

Величина **удельной электропроводности** (УЭП, обозначается греческой буквой каппа  $\kappa$ ), измеряемая в Ом<sup>-1</sup>/см (Ом<sup>-1</sup> = См), представляет собой электропроводность раствора, помещенного между электродами с поверхностью 1 см<sup>2</sup>, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга. Факторами, определяющими величину УЭП, являются, во-первых, концентрация электролита, т. е. количество носителей заряда – ионов, а во-вторых, скорость, с которой они движутся. Поэтому УЭП зависит от природы, концентрации и температуры раствора.

Зависимость удельной электропроводности *слабых и сильных* электролитов (кислот, оснований) от их концентрации графически показана на рис.1.

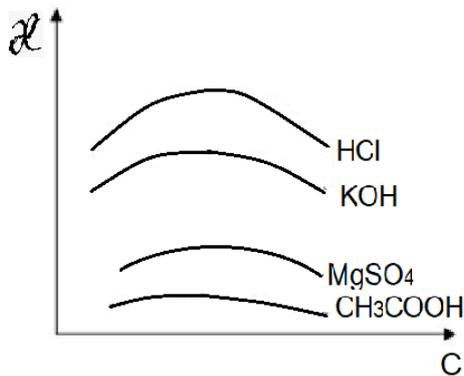


Рис. 1 Зависимость удельной электропроводности разных электролитов от концентрации.

Ход всех приведенных кривых идентичен. При относительно малых концентрациях возрастание УЭП связано с повышением числа ионов в растворе. Однако, после достижения максимальных величин электропроводность начинает снижаться. В случае слабых электролитов причиной снижения УЭП является уменьшение количества воды в растворе, приводящее к падению степени диссоциации; в случае сильных электролитов УЭП уменьшается за счет уменьшения скорости движения ионов из-за их большого количества и межйонного взаимодействия.

Применение УЭП исключает возможность сравнивать электропроводность разных растворов, поскольку УЭП – величина аддитивная, зависящая как от скорости движения частиц, так и от их содержания в растворе. Если же отнести УЭП к одной частице, т.е. поделить ее на концентрацию, то полученную величину, называемую **эквивалентной электропроводностью** (обозначается греческой буквой лямбда  $\lambda$ ), можно использовать для сопоставления электропроводности разных электролитов, поскольку она зависит только от подвижности ионов. Эквивалентная электропроводность соответствует электропроводности объема раствора, содержащего один моль-эквивалент растворенного вещества между электродами, расстояние между которыми равно 1 см. Если величина  $a$  выражена в  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ , а концентрация  $C$  – в моль-экв/л, то эквивалентная электропроводность описывается уравнением

$$\lambda = \frac{1000 \cdot a}{C} \quad (1)$$

и имеет размерность  $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{экв}^{-1}$ .

На величину  $\lambda$  также влияют природа и концентрация раствора, температура. По мере разбавления раствора  $\lambda$  асимптотически стремится к своему предельному значению  $\lambda_{\infty}$  (рис.2), называемому **эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении** и равной сумме предельных эквивалентных электропроводностей (*подвижностей*) ионов (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (2)$$

Подвижности ионов зависят от концентрации сильного электролита, уменьшаясь с ростом последней, вследствие влияния *электрофоретического и релаксационного* эффектов. В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический *закон Кольрауша* (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (3)$$

В координатах  $\lambda = f(\sqrt{C})$  этому уравнению соответствует прямая линия. Определив электропроводность раствора при различных концентрациях и затем построив график зависимости  $\lambda = f(\sqrt{C})$ , можно путем графической экстраполяции определить величину  $\lambda_{\infty}$ . Для слабых электролитов прямолинейной зависимости не наблюдается.

Отношение  $\lambda$  к  $\lambda_{\infty}$  равно **степени диссоциации  $\alpha$**  слабых электролитов:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \quad (4)$$

Для сильных электролитов указанное отношение называется *коэффициентом электропроводности*  $f_\lambda$ .

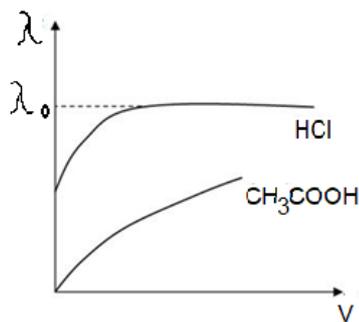


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности  $\lambda$  от разбавления раствора  $V$

Из уравнения (4) и закона разведения Оствальда, согласно которому *константа диссоциации* слабого электролита связана со степенью его диссоциации уравнением  $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ , легко получается уравнение, позволяющее определить  $K_d$  по результатам измерения электропроводности раствора слабого электролита:

$$K_d = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (5).$$

Это уравнение можно переписать в виде:

$$\lambda \cdot C = K_d \lambda_\infty^2 \cdot \frac{1}{\lambda} - K_d \lambda_\infty, \quad (6)$$

из которого следует, что произведение  $\lambda C$  является линейной функцией от  $\frac{1}{\lambda}$ .

Уравнение (5) можно представить в виде

$$\lambda \cdot C = a \cdot \frac{1}{\lambda} + b, \quad (7)$$

где постоянные величины  $a = K_d \lambda_\infty^2$  и  $b = -K_d \lambda_\infty$ . Построив график зависимости  $\lambda C$  от  $\frac{1}{\lambda}$ , определяют константу диссоциации кислоты  $K_d$ , которая является постоянной величиной и не зависит от концентрации или разбавления раствора.

**Цель работы:** определить предельную эквивалентную электропроводность сильного электролита, константу диссоциации слабого электролита, по результатам определения электропроводности рассчитать ПР малорастворимого вещества.

**Оборудование и реактивы:** кондуктометр с погружным датчиком, мерные колбы объемом 100 см<sup>3</sup>, стаканчики стеклянные, мерные пипетки, промывалка с дистиллированной водой, 0,1 М растворы HCl, CH<sub>3</sub>COOH.

#### Методика эксперимента.

Для измерения удельной электропроводности в данной работе применяется кондуктометр АНИОН-410К, который измеряет проводимость растворов в ячейке Кольрауша с приведением результатов измерений к определенной температуре 25°C.

Перед началом измерений подготовьте дистиллированную воду, фильтровальную бумагу, анализируемые растворы. Адаптер включите в сеть, нажмите клавишу ВКЛ/ВЫКЛ. Прогрейте прибор 2-3 мин. Датчик прибора подключите к разъему на приборе.

Перед измерением электропроводности или при переносе датчика из одного раствора в другой, датчик ОБЯЗАТЕЛЬНО ополаскивают дистиллированной водой или анализируемым раствором. Датчик погружайте в раствор так, чтобы он не касался стенок стакана, а жидкость полностью закрывала кондуктометрическую ячейку. Рекомендуется начинать измерения с более разбавленных растворов. Для смачивания поверхности ячейки и электродов, а также выравнивания температуры всех частей системы следует перемешать раствор датчиком и выждать 1-2 мин, после этого фиксировать значение электропроводности.

На экране будет отображаться температура раствора, а также в темной прямоугольной рамке измеряемый параметр, например, УЭП. Стрелками на панели прибора можно перемещать маркер

(рамку) в одну из позиций. Нажатие клавиши ВВОД в выбранной позиции приводит к смене названия параметра, выводимого на экран.

### Опыт № 1. Определение электропроводности воды

При малых концентрациях электролитов необходимо учитывать электропроводность самой дистиллированной воды. У тщательно очищенной воды при  $T=25^{\circ}\text{C}$  удельная электропроводность равна  $6,33 \cdot 10^{-8}$  См/см, для обычной дистиллированной воды, используемой в лаборатории, из-за растворения в ней углекислого газа и выщелачивания стекла удельная электропроводность равна  $\approx 1\text{-}5 \cdot \text{мкСм/см}$ . Для точного определения удельной электропроводности растворов необходимо из измеренных величин  $\kappa$ , имеющих по рядок  $10^{-5} \div 10^{-6}$  См/см, вычитать электропроводность воды  $\kappa = \kappa_{p-pa} - \kappa_{воды}$ .

Тщательно промойте датчик и сосуд для измерения электропроводности водой. Измерьте электропроводность дистиллированной воды 3 раза. Если полученные величины совпадают с точностью 5-10%, то вычисления проводят по усредненным данным.

### Опыт № 2. Определение предельной эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита

Путем последовательного разбавления раствора HCl в мерных колбах на  $100 \text{ см}^3$  готовят 5 растворов различной концентрации согласно таблице 1. В предварительно ополоснутый дистиллированной водой и рабочим раствором стакан переносят содержимое колб и измеряют УЭП полученных растворов, результаты измерений записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Удельная и эквивалентная электропроводность растворов HCl

№	$C_{\text{HCl}}$ , моль-экв/л	$\sqrt{C}$	$\kappa$ , См/см	$\lambda$ , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$	$\lambda_{\infty}$	$f_{\lambda} = \lambda/\lambda_{\infty}$
1	0,01					
2	0,0125					
3	0,025					
4	0,05					
5	0,1					

### Опыт № 3. Определение $K_d$ слабого электролита ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Путем последовательного разбавления раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в мерных колбах на  $100 \text{ см}^3$  готовят 5 растворов различной концентрации согласно таблице 2. В предварительно ополоснутый дистиллированной водой и рабочим раствором стакан переносят содержимое колб, и измеряют УЭП полученных растворов.

Таблица 2

Электропроводность растворов слабого электролита  $\text{CH}_3\text{COOH}$

№	$C_{\text{HCl}}$ , моль-экв/л	$\kappa$ , См/см	$\lambda$ , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$	$\lambda_{\infty}$	$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$	$K_d$
1	0,001					
2	0,00125					
3	0,0025					
4	0,005					
5	0,01					

#### Опыт №4. Определение ПР малорастворимого электролита

По заданию преподавателя определите ПР малорастворимого электролита, например, какой-либо соли. Для этого аккуратно, не взбалтывая, перенесите около 100 см<sup>3</sup> раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, в стакан для определения электропроводности. Измерьте удельную электропроводность раствора. Если полученная величина имеет размерность мкСм/см, то необходимо вычесть  $\alpha_{воды}$ . Из справочника оцените  $\lambda_{\infty}$  анализируемого раствора по сумме подвижностей ионов. По формуле (1) рассчитайте концентрацию ионов в растворе, с помощью которых вычислите величину ПР =  $[K^{+n}] \cdot [An^{-n}]$ . Сравните ее со справочными данными.

#### Обработка результатов

1. Для сильного электролита заполните таблицу 1. По формуле (1) рассчитайте эквивалентную электропроводность  $\lambda$ .
2. На основании полученных данных строят график зависимости  $\lambda = f(\sqrt{C})$ , и путем экстраполяции прямой на ось ординат определяют величину  $\lambda_{\infty}$  для HCl. Сравнивают это значение со справочной величиной.
3. Рассчитывают коэффициент электропроводности  $f_{\lambda} = \lambda / \lambda_{\infty}$ . Результаты расчетов заносят в таблицу 1.
4. Для слабого электролита – уксусной кислоты – строят график зависимости удельной электропроводности растворов от их концентрации.
5. Заполняют таблицу 2. Для этого по формуле (1) рассчитывают эквивалентную электропроводность  $\lambda$ . Используя справочное значение  $\lambda_{\infty}$ , рассчитывают степень диссоциации слабого электролита по формуле (4).
6. По формуле (5) рассчитывают константу диссоциации кислоты  $K_d$ , из пяти значений находят среднее.
7. Другой способ нахождения  $K_d$  – графический. По полученным экспериментальным данным заполняют таблицу 3 и строят график зависимости  $\lambda C = f(\frac{1}{\lambda})$ .

Таблица 3

#### Обработка результатов

№ измерения	1	2	3	4	5
$1/\lambda$					
$\lambda C$					

Согласно уравнению (7) находят константу диссоциации кислоты  $K_d$ .

8. Полученные в п.6 и 7 значения  $K_d$  сравнивают между собой и со справочной величиной.
9. Делают вывод по работе.

### Лабораторная работа № 6 КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### Краткие теоретические сведения.

Кондуктометрическое титрование основано на изменении электропроводности титруемого раствора вблизи точки эквивалентности, вследствие резкого изменения ионного состава раствора в этот момент. Кондуктометрическое титрование применяют для установления конца кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного титрования разбавленных, сильно

разбавленных, мутных или окрашенных растворов, когда переход окраски обычных индикаторов не происходит или не виден. К достоинствам метода относится возможность титрования очень разбавленных растворов (меньше  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) с погрешностью, не превышающей 2%. Кондуктометрия находит широкое применение в биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и клинических исследованиях. Этот метод используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах: плазме и сыворотке крови, желудочном соке, а также в водах минеральных источников и в продуктах питания.

Применение кондуктометрического кислотно-основного титрования основано на аномальной (значительно большей) величине подвижностей  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ -ионов по сравнению с подвижностями других ионов. Например, до начала титрования сильноразбавленного раствора гидроксида натрия его эквивалентная электропроводность равна сумме подвижностей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  и составляет:

$$\lambda_{\infty}(\text{NaOH}) = \lambda_{\infty}(\text{Na}^+) + \lambda_{\infty}(\text{OH}^-) = 50 + 199 = 249 \text{ [См см}^2 \text{/моль]}.$$

В момент полной нейтрализации щелочи, например соляной кислотой (т. е. при достижении точки эквивалентности), в растворе имеются только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и эквивалентная электропроводность раствора равна

$$\lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 50 + 76,4 = 126,4 \text{ [См см}^2 \text{/моль]}.$$

Следовательно, в процессе титрования электропроводность раствора изменяется почти в два раза. После точки эквивалентности добавление кислоты вновь приводит к росту электропроводности раствора:

$$\lambda_{\infty}(\text{раствора}) = 350 + 76,4 + 50 + 76,4 = 553,8 \text{ [См. см /моль]}.$$

Поэтому кривая титрования гидроксида натрия соляной кислотой (или наоборот) имеет вид, представленный на рис. 1а. Аналогичные процессы приводят к этому же виду кривые титрования других сильных оснований сильными кислотами или наоборот.

При титровании слабых оснований (слабых кислот) сильными кислотами (сильными основаниями), вследствие слабой диссоциации веществ титруемых растворов и связывании в воду  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов, добавляемых с титрантом, электропроводность до точки эквивалентности растет очень слабо. Избыток титранта после ТЭ приводит к появлению в титруемом растворе несвязанных  $\text{H}^+(\text{OH}^-)$ -ионов и к резкому росту электропроводности (рис. 1б).

При титровании смеси сильной и слабой кислот (основания) описанные выше процессы приводят к двум изломам на кривой титрования, позволяющим зафиксировать обе точки эквивалентности (рис. 1в) – первая т. э. отвечает оттитровыванию сильной кислоты, а вторая за вычетом объема в т. э.1 – оттитровыванию слабой кислоты.

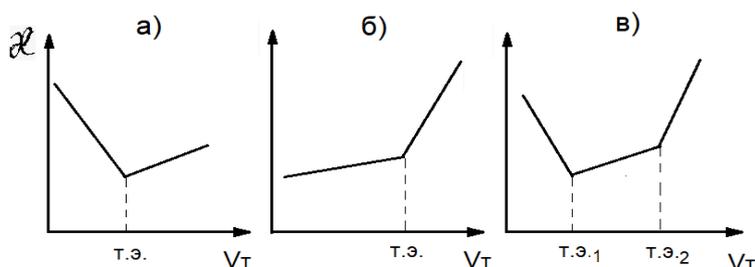


Рис. 1. Вид кривых кондуктометрического титрования: а – сильной кислоты сильным основанием; б – слабой кислоты сильным основанием; в – смеси слабой и сильной кислот сильным основанием

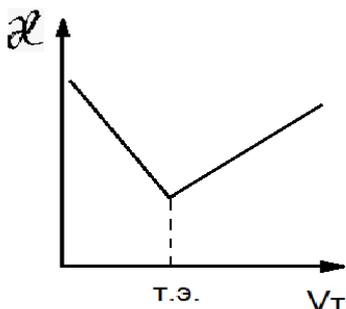


Рис. 2. Кривая титрования хлорида бария сульфатом натрия

Данным методом можно определять концентрацию растворов солей, если использовать в качестве титранта какой-либо осадитель или комплексообразователь. Например, при определении хлорида бария в качестве титранта можно использовать раствор сульфата натрия. До точки эквивалентности электропроводность раствора будет уменьшаться вследствие образования нерастворимого сульфата бария, а после точки эквивалентности электропроводность начнет возрастать из-за появления в титруемом растворе несвязанных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов (рис. 2).

**Цель работы:** определить концентрацию растворов сильной и слабой кислот методом кондуктометрического титрования; определить массовую долю примесей в образце поваренной соли методом осадительного кондуктометрического титрования.

**Оборудование и реактивы:** кондуктометр с погружным датчиком, штатив с бюреткой, мерные колбы объемом  $100 \text{ см}^3$ , пипетки мерные, стаканы стеклянные, растворы сильной и слабой кислоты с неизвестной концентрацией, соль поваренная техническая,  $0,1 \text{ М}$  раствор  $\text{NaOH}$ ,  $0,1 \text{ М}$  раствор  $\text{AgNO}_3$ .

#### Порядок выполнения работы.

Включить в сеть кондуктометр, подсоединить измерительную ячейку (датчик). Прибор должен прогреться 5-10 минут. Бюретку заполнить стандартизированным раствором щелочи.

#### Опыт № 1.

По заданию преподавателя из раствора 1 в мерной колбе объемом  $100 \text{ см}^3$  методом разбавления приготовить раствор сильной кислоты. Измерить электропроводность раствора кислоты в стакане, результат записать в таблицу 1. Стеклянный носик бюретки опустить на 1-2 см в стакан (носик не должен погружаться в раствор). Добавить в стакан  $0,5 \text{ см}^3$  раствора щелочи, перемешать раствор датчиком и измерить его электропроводность. Титрование продолжают до израсходования  $15 \text{ мл}$  титранта с шагом  $0,5 \text{ см}^3$ .

Таблица 1

#### Результаты измерений

Опыт № 1		Опыт № 2		Опыт № 3	
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	$\kappa, \text{ См/см}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	$\kappa, \text{ См/см}$	$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	$\kappa, \text{ См/см}$
0				0	
0,5				1	
1,0				2	
...		...		...	

#### Опыт № 2.

По заданию преподавателя из растворов 1 и 2 в мерной колбе объемом  $100 \text{ см}^3$  методом разбавления приготовить раствор, содержащий одновременно сильную и слабую кислоту. Далее эксперимент продолжают аналогично опыту № 1. Титрование ведут до израсходования  $16-20 \text{ см}^3$  титранта с шагом  $0,5 \text{ см}^3$ .

#### Опыт № 3.

По заданию преподавателя на технических весах берут  $0,10-0,15 \text{ г}$  технической соли, количественно переносят навеску в мерную колбу объемом  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы переливают в стеклянный стакан. Титрование ведут из бюретки,

заполненной стандартным раствором нитрата серебра, до израсходования 25 см<sup>3</sup> титранта с шагом 1 см<sup>3</sup>. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

### Обработка результатов.

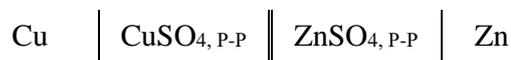
1. По результатам трех измерений построить кривые кондуктометрического титрования – зависимость электропроводности раствора  $\kappa$  от объема добавленного титранта.
2. По графикам определить точку эквивалентности  $V_3$ , опустив перпендикуляр на ось абсцисс из точки пересечения двух ветвей кривой кондуктометрического титрования.
3. По закону эквивалентов рассчитать концентрацию кислот в растворах 1 и 2.
4. В опыте 3 рассчитать массу чистого вещества NaCl и вычислить массовую долю примесей в анализируемом образце.
5. Сделать вывод по работе.

## Лабораторная работа № 7

### ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ (ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ) ЭЛЕМЕНТОВ.

#### Краткие теоретические сведения.

Прибор, в котором в результате химической реакции получают электрическую энергию, то есть химическую энергию превращают в электрическую, называется **гальваническим элементом (ГЭ)**. Гальванический элемент состоит из двух или нескольких соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки – электроды, соединенные между собой внешним проводником. Примером такой системы может служить медно-цинковый ГЭ, (элемент Даниэля-Якоби), где цинковая и медная пластинки опущены в растворы своих растворимых солей, разделенных диафрагмой. Схематически записать ГЭ можно представить следующим образом:



Цинк лучше растворяется в растворах своих солей, то есть легче отдает ионы в раствор, чем медь, и поэтому он заряжается отрицательно. На поверхности цинка будет находиться избыток электронов. В то же время медь, обладая меньшей скоростью растворения, заряжается положительно, так как скорость перехода ионов из раствора на поверхность меди больше, чем скорость перехода ионов меди с пластинки в раствор (рис. 1).

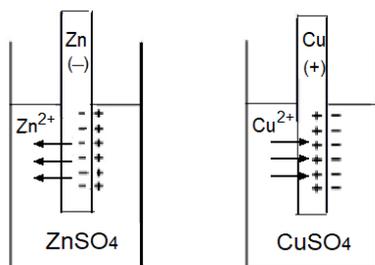
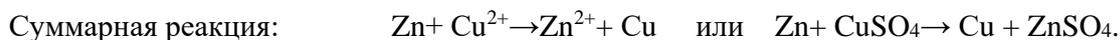
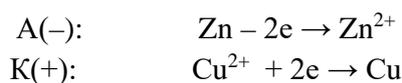


Рис. 1. Схема возникновения электродного потенциала на разных металлах.

Если соединить эти пластинки проводником (например, медной проволокой), то избыточная часть электронов, имеющихся в цинке, будет переходить на медную пластинку, это приводит к понижению заряда цинковой пластинки и нарушает равновесие двойного электрического слоя. Для восстановления равновесия двойного слоя с пластинки в раствор будет переходить определенное количество цинка. При переходе избыточных электронов с цинковой пластинки на медную.

положительный заряд последней будет уменьшаться. Для сохранения равновесия в двойном электрическом слое часть положительных ионов из раствора будет выделяться на медной пластинке.

Таким образом, цинк окисляется, отдавая электроны, а ионы меди на медной пластинке восстанавливаются:



Поэтому в краткой записи ГЭ принято, что анод – отрицательно заряженный электрод записывается слева, а положительно заряженный катод записывается справа:



В результате возникает направленное течение электронов по проводнику от цинка к меди, т. е. электрический ток, и разность потенциалов между электродами, которую можно измерить при помощи соответствующих приборов. Эту разность потенциалов называют **электродвижущей силой (ЭДС)**.

На границе соприкосновения металла с раствором происходит образование двойного электрического слоя. Между металлом и окружающей водной средой возникает разность потенциалов.

Разность потенциалов, проявляющаяся на поверхности соприкосновения металла и жидкости, называется **электродным потенциалом**. Металлы в зависимости от их строения и прочности связи между атомами обладают различной способностью к переходу в раствор в виде ионов. Каждому металлу соответствует своя равновесная разность потенциалов и равновесная концентрация ионов в растворе.

Если металл погружен в 1М раствор своей соли при  $T = 25^\circ\text{C}$ , то его электродный потенциал называют **стандартным электродным потенциалом  $E_0$** . Для всех металлов значения  $E_0$  приведены в справочниках. В таблице 1 приведены значения  $E_0$  для некоторых металлов.

Таблица 1

### Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах [1]

$\text{Me}^{+x}/\text{Me}$	$E^0, \text{В}$	$\text{Me}^{+x}/\text{Me}$	$E^0, \text{В}$	$\text{Me}^{+x}/\text{Me}$	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3.045	$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$	-1.628	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0.136
$\text{K}^+/\text{K}$	-2.924	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1.180	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0.126
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2.905	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0.763	$\text{H}^+/\text{H}_2$	<b>0.000</b>
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-2.866	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0.440	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$	0.215
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2.714	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0.403	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	0.337
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2.363	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	-0.277	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	0.799
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1.662	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0.250	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	1.190

Измерить абсолютное значение потенциала электрода нельзя, но можно измерить его относительно другого электрода. В качестве электрода сравнения для измерения потенциалов различных металлов условились применять *водородный электрод* (рис. 2).

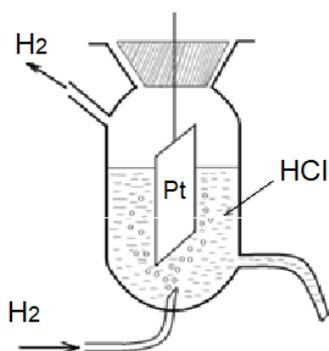


Рис. 2. Нормальный водородный электрод

Он представляет собой платинированный платиновый электрод, погруженный в раствор кислоты и омываемый струей газообразного водорода. Водород адсорбируется на поверхности платины; поэтому образуется водородный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы водорода. Условно это обозначается:  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ . Если давление водорода равно 760 мм.рт.ст., а раствор кислоты содержит в 1 л 1 моль ионов водорода, то такой электрод представляет собой нормальный водородный электрод. Величину потенциала такого электрода условно принимают равной нулю. Если одним из электродов взят какой-либо металл, погруженный в раствор, в 1 дм<sup>3</sup> которого содержится 1 моль одноименных катионов, а вторым – нормальный водородный электрод, то такой гальванический элемент дает возможность измерить относительный нормальный потенциал данного металла.

При пользовании водородным электродом следует применять только чистый водород, следить за постоянством его давления, учитывать давление водяного пара над раствором серной кислоты и соблюдать ряд других предосторожностей. Поэтому его часто заменяют другими электродами, которые отличаются простотой и потенциалы которых точно измерены по сравнению с водородным и постоянны во времени. Одним из таких электродов является хлорсеребряный электрод.

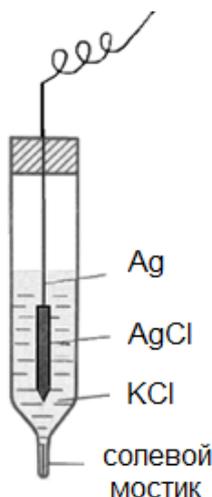


Рис.3. Хлорсеребряный электрод

Хлорсеребряный электрод  $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(\text{тв})}, \text{KCl}_{(\text{нас})}$  хорошо воспроизводим, мало подвержен побочным реакциям и прост в изготовлении, получил широкое распространение в качестве электрода сравнения.

Хлорсеребряный электрод состоит из стеклянного корпуса, внутри которого помещена серебряная проволочка, покрытая плохо растворимой солью хлорида серебра  $\text{AgCl}$ , погруженная в насыщенный раствор хлорида калия (рис.3). Солевой мостик представлен узким отверстием, заполненным асбестом. В верхней части корпуса имеется отверстие для заливки хлорида калия, закрытое резиновой пробкой, которая при измерениях вынимается. Хлорсеребряный электрод хранят в дистиллированной воде. В среднем потенциал хлорсеребряного электрода равен  $E_{\text{хс}} = 0,222 \text{ В}$ .

Если условия отличаются от стандартных, т. е. концентрация раствора соли не равна 1 моль/дм<sup>3</sup>, температура отлична от 25°C, то реальное значение электродного потенциала рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/град·моль;  $T$  – температура в К;  $n$  – число электронов, которое теряет атом металла, превращаясь в ион;  $F$  – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;  $a$  – активная молярная концентрация ионов металла в данном растворе, учитывающая межйонные взаимодействия в растворах сильных электролитов

и равная произведению коэффициента активности электролита  $\gamma$  на молярную концентрацию вещества в растворе:  $a = \gamma \cdot C$ .

ЭДС ГЭ ( $\Delta E$ ), составленного из любой пары электродов, можно вычислить по разности потенциалов электродов, если пренебречь потенциалом, возникающим на границе раздела двух растворов (этот потенциал называется диффузионным, для его уменьшения растворы соединяют солевым мостиком); он по своей величине много меньше электродных потенциалов.

ЭДС принято выражать положительной величиной. Например, в медно-цинковом ГЭ



ЭДС при ст. условиях  $\Delta E = E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337 - (-0,763) = +1,100$  В. Если условия отличаются от стандартных, то  $\Delta E$  находят по разности реальных потенциалов двух электродов, рассчитанных по уравнению Нернста.

Разность потенциалов гальванической цепи можно получить, если соединить электроды из одного и того же металла, но погруженные в растворы с различающейся концентрацией ионов  $a_1$  и  $a_2$ , где  $a_2 > a_1$ . При этом анодом будет электрод, погруженный в раствор с меньшей концентрацией, а катодом – металл, опущенный в раствор с большей концентрацией. Такая цепь называется **концентрационной**, а ЭДС цепи будет равна:

$$\Delta E = E_{C2} - E_{C1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

**Цель работы:** измерить электродвижущую силу гальванических элементов, составленных из разнородных металлов; измерить ЭДС концентрационного элемента; создать фруктовые батарейки.

**Оборудование и реактивы:** потенциометр (мультиметр), цинковый электрод, медный электрод, медные провода с клеммами, соляной мостик, фильтровальная бумага, наждачная бумага, растворы  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М и 0,01 М) и  $\text{CuSO}_4$  (0,1 М и 0,01 М), насыщенный раствор  $\text{KCl}$ , звуковой чип, светодиоды.

#### Порядок выполнения работы.

**Опыт № 1.** Измерить ЭДС следующих электрохимических цепей:

1	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C=1,0	KCl	CuSO <sub>4</sub> C=1,0	Cu (+)
2	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C=1,0	KCl	CuSO <sub>4</sub> C= 0,1	Cu (+)
3	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C= 0,1	KCl	CuSO <sub>4</sub> C= 1,0	Cu (+)
4	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C= 0,1	KCl	CuSO <sub>4</sub> C= 0,1	Cu (+)
5	(-) Ag	AgCl, KCl	KCl	CuSO <sub>4</sub> C=1,0	Cu (+)
6	(-) Ag	AgCl, KCl	KCl	CuSO <sub>4</sub> C=0,1	Cu (+)
7	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C=1,0	KCl	AgCl, KCl	Ag (+)
8	(-) Zn	ZnSO <sub>4</sub> C=0,1	KCl	AgCl, KCl	Ag (+)

Для измерения ЭДС элемента Даниэля-Якоби или потенциала медного и цинкового электрода составляют цепи из двух полуэлементов согласно схеме.

Цинковый и медный электроды необходимо тщательно зачистить наждачной бумагой и промыть дистиллированной водой (для зачистки медного электрода не применять бумагу, которой зачищали цинковый электрод и наоборот!).

В сосуды полуэлементов наливают соответствующие растворы необходимой концентрации с таким расчетом, чтобы не менее половины поверхности электродов были погружены в раствор электролита. Сосуды с полуэлементами соединяют через солевой мостик.

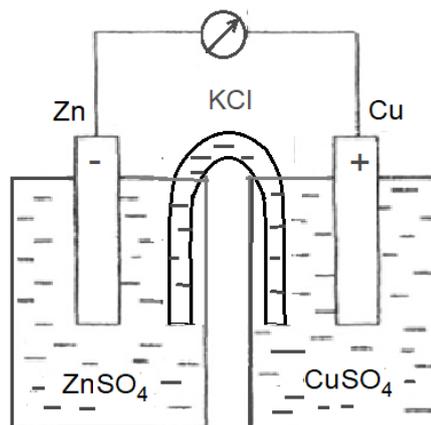


Схема цепей 1 – 4

К электродам подключают клеммы мультиметра: красный к положительному электроду (+), черный к отрицательному электроду (-). Для измерения ЭДС ручку мультиметра перемещают влево до отметки 2000 (значение на экране указано в милливольтках).

Полученные данные занести в таблицу 2.

Растворы после использования сливать обратно в склянки.

Таблица 2

### Результаты измерений

№ цепи	Концентрация, моль/л		Активность ионов, моль/л		$\Delta E_{\text{экс.}}, \text{ В}$	$\Delta E_{\text{теор.}}, \text{ В}$	Относ. ошибка, %
	ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>			
1							
...							
10							

#### Опыт № 2.

Из двух медных электродов и двух растворов CuSO<sub>4</sub> с разной концентрацией составить две концентрационные цепи: в один стакан помещаете медный электрод и раствор CuSO<sub>4</sub> с C<sub>1</sub> = 1М, а в другом стакане электрод должен быть погружен в раствор CuSO<sub>4</sub> с C<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup>М / 10<sup>-2</sup>М. Измерить ЭДС этих цепей, вписать значения ΔE в таблицу 2.

#### Опыт № 3.

Из любых выданных электродов (Cu, Zn, Fe) и какого-либо фрукта/овоща составить ГЭ, измерить его ЭДС. Соедините последовательно несколько таких ГЭ, чтобы достигнуть ΔE = 1,5 В. Провода от электродов соедините с помощью крокодилов со светодиодами, звуковым чипом или электронными часами. Убедитесь, что полученная вами «овощная/фруктовая» батарейка работает.

#### Обработка результатов.

1. Рассчитать по уравнению Нернста (1) электродные потенциалы медного и цинкового электродов. Для расчета активностей ионов металлов воспользуйтесь данными таблицы 3:

### Коэффициенты активности ионов $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Zn}^{2+}$

Электролит	Концентрация, моль/1000г воды			
	0,001	0,01	0,1	1
$\text{CuSO}_4$	0,74	0,44	0,15	0,043
$\text{ZnSO}_4$	0,70	0,39	0,15	0,043

2. Вычислить ЭДС цепей через электродные потенциалы металлов.
3. Составить схемы двух концентрационных цепей, указать катод и анод. Рассчитать потенциалы медных электродов по уравнению Нернста и ЭДС этих цепей. Сравнить теоретические и измеренные значения  $\Delta E$ .
4. Составить схему батарейки из овощей или фруктов при последовательном соединении. Указать значение  $\Delta E$  отдельных элементов и суммарное значение ЭДС.

## Лабораторная работа № 8 ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

### Краткие теоретические сведения.

*Коллоидное состояние вещества.* Представление о коллоидах как об особой группе веществ вошло в науку в середине XIX века. Растворы этих веществ отличались от обычных рядом признаков, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через мембраны с очень тонкими порами и не обнаруживало заметной диффузии. В начале XX века было установлено, что любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи. Согласно определению, данному П. А. Ребиндером, коллоидная химия – это физико-химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

*Фаза* – часть системы одного состава, имеющая одинаковые физические свойства, ограниченная от других частей поверхностью раздела. Систему, состоящую из одной фазы, а, следовательно, имеющую одинаковые макроскопические свойства во всех ее точках, называют гомогенной. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз.

Коллоидное состояние характеризуется определенной *дисперсностью вещества*. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. Эти частицы и поры невидимы в оптическом микроскопе, но превышают по размерам обычные молекулы. Поскольку раздробленное вещество находится всегда в какой-либо среде, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

*Мерой дисперсности* могут служить либо линейный размер частиц, либо обратная ему величина – *дисперсность*, либо удельная поверхность, т. е. площадь границы раздела фаз, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы. Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность.

Понятие дисперсность нецелесообразно распространять на гомогенные растворы. Понятие дисперсности применимо лишь к крупным, относительно обычных молекул, частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы можно классифицировать следующим образом:

Дисперсные системы	Размер частиц или пор, см
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии)	более $10^{-4}$
Системы промежуточной дисперсности (тонкие взвеси, дымы, пористые тела)	$10^{-4} \dots 10^{-5}$
Высокодисперсные системы (собственно коллоиды)	менее $10^{-5}$

*Методы получения коллоидных растворов.* Нетрудно заметить, что грубодисперсные, коллоиднодисперсные и молекулярно-дисперсные системы связаны между собой взаимными переходами. Из истинного раствора можно получить коллоидную систему, которую затем можно превратить в грубодисперсную систему, и наоборот.

*Условием образования* коллоидной системы являются нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы, только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела. Коллоидные системы или золи могут быть получены двумя противоположными методами: *методом диспергирования* (дробление вещества) и *методом конденсации* (соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты). Однако, независимо от метода получения относительно устойчивой коллоидной системы, необходимо присутствие в ней стабилизатора. Роль стабилизатора сводится к адсорбции его молекулы или ионов на поверхности частиц дисперсной фазы и образованию на ней ионно-сольватного или молекулярного сольватированного слоя, препятствующего слипанию частиц.

*Эмульсия* – дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде).

Эмульсии могут быть образованы двумя любыми несмешивающимися жидкостями; в большинстве случаев одной из фаз эмульсий является вода, а другой – вещество, состоящее из слабополярных молекул (например, жидкие углеводороды, жиры). Эмульсии относятся обычно к грубодисперсным системам, поскольку капельки дисперсной фазы имеют размеры от 1 до 50 мкм.

*Тип эмульсии* зависит от состава и соотношения её жидких фаз, от количества и химической природы эмульгатора, от способа эмульгирования и некоторых других факторов.

- *Прямые*, с каплями неполярной жидкости в полярной среде (типа «масло в воде»).
- *Обратные, или инвертные* (типа «вода в масле»)

Изменение состава эмульсий или внешнее воздействие могут привести к превращению прямой эмульсии в обратную или наоборот.

Как и все дисперсионные системы, эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии. Это значит, что со временем происходит самопроизвольное слияние отдельных капелек эмульсии друг с другом (коалесценция) вплоть до расслаивания эмульсии на две несмешивающиеся фазы. Для того чтобы эмульсия была стабильной в систему обязательно вводят *эмульгатор*. Природа эмульгатора определяет не только устойчивость эмульсии, но и ее тип. В качестве эмульгатора должно быть поверхностно-активное вещество ПАВ, молекулы которого дифильны. Для эмульсий типа **м/в** хорошими эмульгаторами могут служить растворимые в воде мыла (натриевые и калиевые соли жирных кислот). Молекулы этих соединений, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, не только снижают поверхностное натяжение на ней, но благодаря закономерной ориентации в поверхностном слое создают в нем плёнку, обладающую механической прочностью и защищающей эмульсию от разрушения. Для эмульсии типа **в/м** хорошими эмульгаторами могут быть гидрофобные вещества, например, нерастворимые в воде мыла (кальциевые, магниевые и алюминиевые соли жирных кислот).

Специфическим свойством большинства эмульсий является обращение фаз – изменение типа эмульсии при изменении природы эмульгатора. Например, если к эмульсии типа м/в, стабилизированной натриевым мылом, добавить при взбалтывании раствор хлорида кальция, то в системе образуется новый эмульгатор – стеарат кальция, нерастворимый в воде, поэтому эмульсия переходит в эмульсию типа в/м.

**Цель работы:** получить эмульсии различных типов и изучить их физико-химические свойства.

**Приборы и реактивы:** штатив с пробирками, стекло предметное, пипетки, микроскоп оптический, подкрашенное Суданом-III масло, олеат (или стеарат) натрия раствор 1%, хлорид кальция раствор 2%.

### Порядок выполнения работы.

#### Опыт № 1. Получение эмульсии методом диспергирования.

В трех чистых пробирках создают эмульсии, состав которых указан в таблице 1. Компоненты смешивают по объему примерно, «на глаз».

Таблица 1

Состав эмульсий и результаты эксперимента

№ пробирки	№ 1	№ 2	№ 3
Состав	2 мл дист. воды 2 мл масла, подкрашенного Суданом-3*.	1 мл воды, 1 мл 10% р-ра NaOH 2 мл масла	1 мл воды 1 мл р-ра стеарата натрия 2 мл масла.
Время до расслаивания эмульсии, сек			

\* – малорастворимый краситель необходим для того, чтобы отличить углеводородную фазу от водной при наблюдении под микроскопом

Во всех пробирках объем водной фазы и масла совпадает. Содержимое пробирок энергично встряхивают 20–30 сек, после чего пробирки устанавливают в штатив, засекают время и наблюдают за расслоением эмульсий. Результаты заносят в таблицу 1.

#### Опыт № 2. Определение типа эмульсии

Повторно встряхивают пробирку №3 и берут одну каплю эмульсии пипеткой, переносят ее на предметное стекло. Рассмотреть каплю в микроскопе при небольшом увеличении. Определить тип эмульсии («вода в масле» или «масло в воде»), учитывая, что органическая фаза окрашена в желтый цвет.

#### Опыт № 3. Обращение фаз

В пробирку с эмульсией со стеаратом натрия добавляют 1 мл 2%-ого водного раствора хлорида кальция и 1 мл масла, и пробирку сильно встряхивают. Каплю полученной эмульсии рассматривают в микроскоп, определяют тип эмульсии.

#### Обработка результатов

1. В опыте 1 по времени до расслоения фаз делают вывод о сравнительной устойчивости эмульсий 1–3. Почему эмульсии 2 и 3 более устойчивы, чем эмульсия 1?
2. Микроскопическую картинку эмульсии *м/в* и *в/м* зарисовывают в тетрадь, затушевывая области, соответствующие органической фазе. Схематически показывают строение слоя эмульгатора

на поверхности капель, пользуясь общепринятыми символами молекул поверхностно-активных веществ (рис.1).

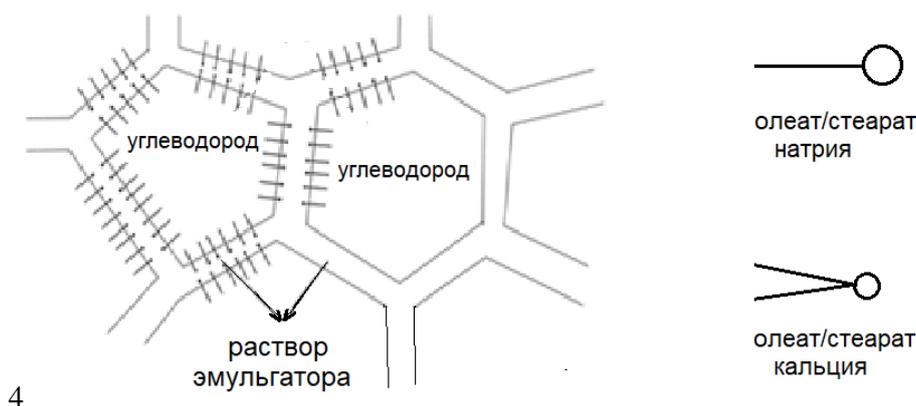


Рис. 1. Схематическое изображение эмульсии типа м/в.

3. Делают вывод по работе.

## Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### Краткие теоретические сведения.

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образующиеся самопроизвольным диспергированием, являются лиофильными системами, они находятся в состоянии равновесия, обратимы и термодинамически устойчивы. Принято считать, что к термодинамически устойчивым (лиофильным) системам относятся растворы мицеллообразующих ПАВ, микроэмульсии и критические эмульсии.

*Растворы мицеллообразующих ПАВ.* Поверхностно-активные вещества не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и способны к самоорганизации, образуя в растворах наноразмерные ассоциаты, состоящие из десятков, сотен и даже тысяч мономерных молекул и ионов ПАВ. Эти ассоциаты были названы *мицеллами* (Дж. МакБен, 1913 г., от лат. *misa* – крошка).

Способностью к самоорганизации обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частей, определяемое *гидрофильнолипофильным балансом (ГЛБ)*.

Не существует в настоящее время термодинамически точного расчета, позволяющего найти величину ГЛБ ( $\varphi$ ), исходя из строения и свойств молекулы ПАВ. В соответствии с полуэмпирическим подходом ГЛБ можно рассчитать по формуле

$$\varphi = 7 + 0,36 \ln \frac{c_w}{c_0},$$

где  $c_w$  и  $c_0$  – растворимости ПАВ соответственно в воде и неполярном растворителе.

Численные значения  $\varphi$  для всех известных ПАВ составляют шкалу от 1 до 40, за единицу принимается ГЛБ олеиновой кислоты  $C_{17}H_{35}COOH$ , олеат натрия имеет  $\varphi = 18$ , а додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$   $\varphi = 40$ . Значения ГЛБ позволяют прогнозировать свойства ПАВ: так, число

7 является граничным между липофильными и гидрофильными ПАВ, способность к мицеллообразованию проявляется при  $\varphi \geq 12 \dots 13$ , это возможно, когда молекула ПАВ содержит 8...18 атомов углерода в радикале.

Возникновение в дисперсионной среде ассоциатов (мицелл) можно обнаружить по резкому изменению экспериментально измеряемых физико-химических свойств дисперсной системы при увеличении концентрации ПАВ. При достижении некоторой концентрации  $C_{кр}$  наблюдается резкий рост светорассеяния; плавное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении концентрации ПАВ (в соответствии с правилом Шишковского) при достижении  $C_{кр}$  сменяется постоянством  $\sigma$ ; появляется резкий излом на кривых зависимости удельной и молярной электрической проводимости. Концентрацию  $C_{кр}$ , выше которой начинается мицеллообразование, называют *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

Можно считать, что ККМ – это диапазон концентраций, в котором зависимость многих свойств растворов ПАВ претерпевает существенные изменения (рис.1). ККМ – это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоиднодисперсную фазу.

Значение ККМ зависит от многих факторов, прежде всего, от природы ПАВ. Для большинства ПАВ значения ККМ находятся в интервале  $10^{-4} \dots 10^{-1}$  моль/л, причем с увеличением длины углеводородного радикала в гомологическом ряду ПАВ значения ККМ резко убывают. Наличие боковых цепей, двойных связей или ароматических групп также приводит к изменению ККМ.

Температура оказывает существенное влияние на величину ККМ. Это связано с увеличением растворимости при повышении температуры, что приводит к образованию мицелл. Температуру, соответствующую началу образования мицелл, называют точкой Крафта.



Рис. 1. Зависимость некоторых свойств водного раствора ПАВ от концентрации.

В растворах мицеллярных ПАВ существует равновесие дисперсной фазы (мицелл) с молекулярным раствором. В простейшем случае (квазихимический подход) процесс образования мицелл можно описать подобно химической реакции:



где  $m$  - число агрегации (число молекул ПАВ в мицелле).

По закону действующих масс

$$K_m = \frac{c_{\text{миц}}}{c_M^m} = \frac{c_{\text{миц}}}{\text{ККМ}^m}$$

$K_M$  - константа равновесия процесса мицеллообразования;  $c_{\text{миц}}$  – число моль мицелл, обнаруженных экспериментально;  $c_m$  - число моль неассоциированного ПАВ в растворе, равное ККМ.

В соответствии с законами термодинамики изменение энергии Гиббса при мицеллообразовании в расчете на 1 моль ПАВ

$$\Delta G = -\frac{RT}{m} \ln K_M = -RT \left( \frac{\ln c_{\text{миц}}}{m} - \ln K_M \right)$$

Так как в большинстве случаев

$$\frac{\ln c_{\text{миц}}}{m} \ll \ln K_M$$

то:

$$\Delta G \approx -RT \ln K_M$$

С другой стороны,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Отсюда:

$$\Delta H = -RT^2 \frac{d \ln K_M}{dT}$$

Таким образом, экспериментальное определение ККМ позволяет рассчитать изменение энергии Гиббса, а изучение температурной зависимости ККМ – определить тепловой эффект и изменение энтропии мицеллообразования.

Структура мицелл определяется правилом уравнивания полярностей. В прямых мицеллах неполярные углеводородные радикалы располагаются во внутренней части, образуя ядро мицеллы. Наружная часть мицеллы образована полярными группами и обращена в сторону полярной дисперсионной среды (водный раствор). В обратных мицеллах расположение ПАВ диаметрально противоположно по сравнению с прямыми мицеллами. Ядро состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи. Установлено существование разных форм мицелл в зависимости от концентрации ПАВ (рис.2).

Процесс образования мицелл можно представить следующим образом:

$c < \text{ККМ}$  – истинный раствор ПАВ;

$c = \text{ККМ}$  – сферические мицеллы;

$c > \text{ККМ}$  – цилиндрические (палочкообразные) мицеллы;

$c \gg \text{ККМ}$  – пластинчатые мицеллы.

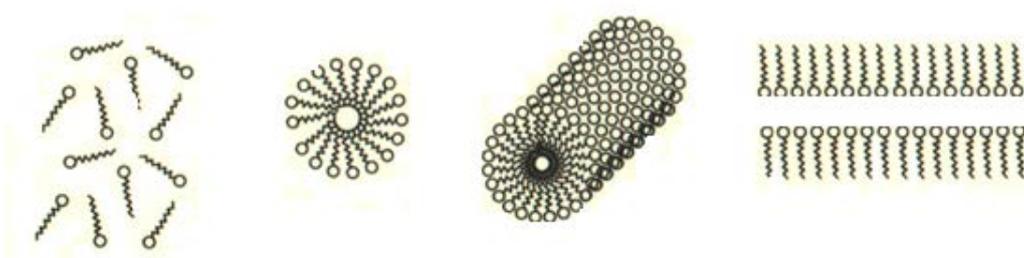


Рис. 2. Полиморфизм мицелл ПАВ

Мицеллообразующие ПАВ обладают способностью к солюбилизации. Солюбилизация заключается в аккумуляции мицеллами внутри себя значительного количества веществ, которые не растворяются в жидкой дисперсионной среде. Солюбилизацию называют коллоидным растворением. Прямые мицеллы солюбилизируют неполярные вещества, а обратные – полярные. Поглощенное мицеллами вещество называется солюбилизатом, а мицеллярная фаза – солюбилизатором.

Количественной характеристикой солюбилизации служит солюбилизационная емкость, которая равна числу молей солюбилизата, приходящихся на один моль ПАВ, образующих данную мицеллу. Солюбилизационная емкость может быть достаточно большой. Так, растворимость углеводов в воде незначительна, например, для октана она составляет 0,0015%, а в 10%-ном растворе олеата натрия растворимость увеличивается до 2% (более чем на три порядка).

Солюбилизирующая способность мицелл и расположение солюбилизата в мицелле зависят от формы мицелл и природы солюбилизата. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл, образуя наноклапту. Вода солюбилизируется в обратных мицеллах, аккумулируется их ядром.

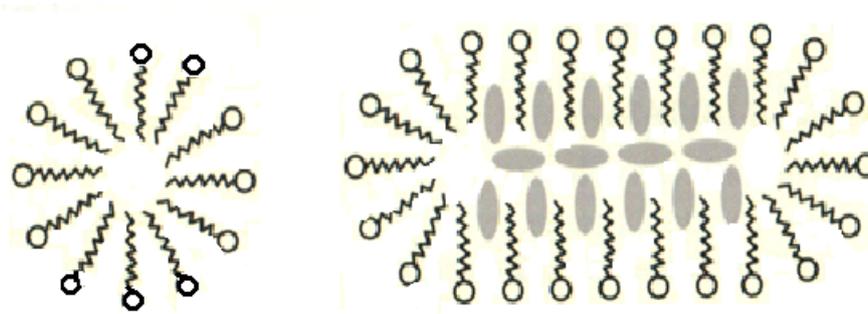


Рис. 3. Деформация прямой мицеллы при солюбилизации неполярной жидкости

Солюбилизация неполярных веществ в прямой мицелле вызывает ее удлинение с переходом, например, от эллипсоидной формы к цилиндрической (рис.3).

Малополярные вещества (спирты с короткой углеводородной цепью) при солюбилизации располагаются вблизи оболочки, при удлинении углеводородного радикала солюбилизат перемещается в ядро мицеллы.

**Цель работы:** определить критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ в воде кондуктометрическим методом.

**Оборудование и реактивы:** кондуктометр, стакан 100 см<sup>3</sup>, цилиндр мерный 100 см<sup>3</sup>, колба мерная 100 см<sup>3</sup> – 10 шт., водный раствор ПАВ, дистиллированная вода.

#### Порядок выполнения работы

Из исходного раствора ПАВ путем последовательного разбавления вдвое приготовить 10 растворов. Для этого в мерную колбу №1 внести 50 см<sup>3</sup> (цилиндром) исходного раствора ПАВ известной концентрации и довести его объем до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, обязательно перемешать. Из приготовленного раствора №1 отобрать 50 см<sup>3</sup> и перенести в следующую мерную колбу №2 с последующим доведением объема до метки дистиллированной водой.

Измерить удельную электропроводность всех полученных растворов. Включить прибор, ополоснуть кондуктометрический датчик дистиллированной водой, вытереть датчик фильтровальной бумагой. В стакан налить самый разбавленный раствор ПАВ (№10). Погрузить датчик в стакан. Записать значение удельной электропроводности  $\kappa$  (обратить внимание на единицы измерения: прибор показывает в мСм/см или мкСм/см) в таблицу 1. Вылить содержимое стаканчика

в раковину, налить следующий раствор (в порядке увеличения концентрации, в таком случае можно не ополаскивать датчик и стакан), измерить удельную электропроводность и т. д.

Таблица 1

### Результаты измерений

№ колбы	$C_{\text{ПАВ}}$ , моль-эquiv./дм <sup>3</sup>	$\kappa$ , См/см	$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль-эquiv.
1			
2			
...			
9			
10			

#### Обработка результатов

1. Построить график зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ  $\kappa = f(C)$ .
2. Рассчитать эквивалентную электропроводность растворов ПАВ по формуле

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C_{\text{ПАВ}}}$$

3. Построить график зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ  $\lambda = f(C)$ . По точке излома определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) исследуемого ПАВ.

## Лабораторная работа № 10 СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

#### Краткие теоретические сведения.

В окружающем нас мире существует бесчисленное количество систем, представляющих собой смеси равномерно распределённых одних веществ в других. Такие системы принято называть растворами. Они могут быть жидкими, твердыми, газообразными, в них растворенные вещества находятся в ионной, молекулярной, молекулярно-ионной форме, а размер частиц не превышает  $10^{-8}$  см (или  $10^{-10}$  м, т. е. 1А). Внутри гомогенных растворов отсутствует поверхность раздела.

Однако в природе существует и огромное число так называемых гетерогенных систем, в которых частицы гораздо крупнее по размерам (рис. 1) и образуют собственную дисперсную фазу, распределенную в сплошной непрерывной среде (дисперсионной среде). Дисперсионная фаза и среда не реагируют друг с другом химически.

Системы, содержащие частицы размером от 0,001 до 100 мкм (области II, III, IV, рис. 1) называют гетерогенными дисперсными системами. Частицы таких размеров обладают удельной поверхностью. Примерами таких систем служат эмульсии, суспензии, аэрозоли, пены и т. д.

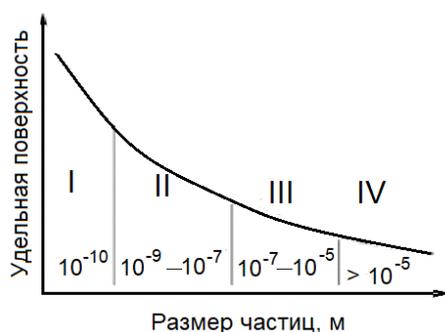


Рис. 1. Зависимость величины удельной поверхности от размера частиц:

I – рассеянные; II – коллоидные; III – микрогетерогенные; IV – макрогетерогенные

Таким образом, признаками дисперсных систем являются **гетерогенность и дисперсность**. Термин дисперсность (от лат. dispersus – рассеянный, рассыпанный, раздробленный) означает физическую величину, которая определяет размер взвешенных частиц в дисперсных системах. Численно величина дисперсности (D) определяется, как величина, обратно пропорциональная среднему линейному размеру частиц (a):  $D = 1/a$ . Следовательно, чем меньше линейный размер частиц (a), тем выше дисперсность (D) гетерогенной системы. Итак, можно выделить три обязательных условия существования дисперсной системы:

- наличие сплошной дисперсионной среды;
- распределение в дисперсионной среде частиц дисперсной фазы;
- нахождение дисперсной фазы во взвешенном устойчивом состоянии.

В природных дисперсных системах размеры частиц дисперсной фазы отличаются друг от друга – они неоднородны по размеру, а, следовательно, являются **полидисперсными**.

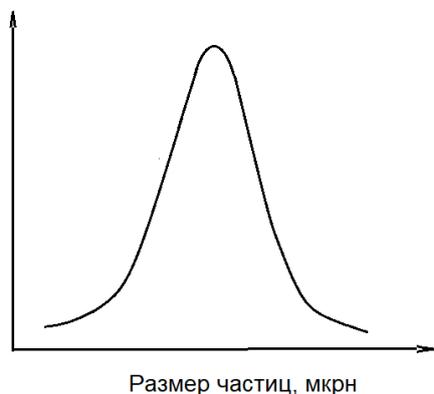


Рис. 2. Пример функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам.

Более полным представлением об усреднённом показателе степени дисперсности дисперсных систем может служить функция распределения объёма или массы дисперсной фазы по размерам частиц, то есть их количественное распределение (рис. 2). С ростом полидисперсности системы, то есть с увеличением разницы в размерах частиц, высота максимума на кривой распределения снижается. Функция распределения становится более размытой, широкой в основании. Однако площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, сохраняется постоянной. В редком случае монодисперсной системы, когда частицы имеют почти одинаковый размер, кривая имеет вид острого пика с узким основанием.

Одним из методов определения размеров частиц дисперсной фазой, их распределения в полидисперсных системах является седиментационный метод анализа, позволяющий находить «функцию распределения» частиц по размерам для определения содержания частиц с заданными размерами. **Седиментация** (от лат. *sedimentum* – «оседание») – оседание частиц дисперсной фазы (твёрдых крупинок, капелек жидкости) в жидкой или газообразной дисперсионной среде в гравитационном поле (поле тяготения) или поле центробежных сил, приводящее к неустойчивости дисперсной системы и разрушению её или разделению на фазы.

Оседание частиц дисперсной фазы проходит после приготовления кинетически неустойчивых суспензий или эмульсий, способных расслаиваться на составляющие фазы вследствие силы

тяжести, то есть разности плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Седиментация в дисперсных системах, особенно с газовой дисперсионной средой, часто сопровождается укрупнением частиц дисперсной фазы вследствие коагуляции или коалесценции. Седиментация происходит, если направленное движение частиц под действием силы тяжести или центробежной силы преобладает над хаотическим тепловым движением частиц: броуновским движением или диффузией. Сущность седиментационного анализа состоит в измерении скорости оседания частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде под действием силы тяжести. Для ознакомления с методикой седиментационного анализа часто исследуют суспензии, приготовленные из порошков силикагеля, кальцита, барита, алюмосиликатов и других веществ.

Сила тяжести вызывает оседание частиц – седиментацию. Сила Архимеда приводит к всплыванию частиц – обратной седиментации. Равнодействующая сила  $F = F_g - F_A$  и вызывает седиментацию. Равнодействующую силу можно вычислить по формуле:

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{жидк}}) \cdot g \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{част}}$  – плотность частицы дисперсной фазы,  $\text{кг/м}^3$ ,  $\rho_{\text{жидк}}$  – плотность дисперсионной среды,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\text{м/с}^2$ .

На скорость оседания мелких сферических частиц дисперсной фазы влияет сила вязкого сопротивления среды (сила трения  $F_{\text{тр}}$ ), возникающая при движении частиц в дисперсионной среде. При условии, что частицы не взаимодействуют между собой, сила трения определяется по закону Стокса, согласно которому её величина зависит от размера частиц, вязкости дисперсионной среды и описывается выражением:

$$F_{\text{тр}} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u, \quad (2)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ,  $r$  – радиус частицы,  $\text{м}$ ,  $u$  – скорость оседания частицы радиуса  $r$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ . Допустим, что частица равномерно оседает под действием силы тяжести, тогда равнодействующую силу уравнивает сила трения, действующая на частицу. Тогда приравняем правые части выражений (1) и (2) и, после сокращения подобных параметров, выразим скорость оседания частицы:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{жидк}}) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \quad (3)$$

$$u = \frac{2r^2 (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{жидк}}) \cdot g}{9\eta} \quad (4)$$

Как видно из формулы (4), скорость седиментации зависит от массы, размера и формы частиц, вязкости и плотности среды, а также ускорения, возникающего при действии на частицы сил поля. И именно эта величина определяет процессы устойчивости или разрушения дисперсной системы.

Выражение (4) служит основой для расчёта размера частиц в дисперсной системе, построения для неё функции распределения частиц по размерам и определения содержания частиц с заданными размерами (радиусами). Из уравнения (4) можно получить формулу для расчёта радиуса частиц дисперсной фазы: в форме:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2 (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{жидк}}) \cdot g}} \quad (5)$$

Формула (5) справедлива при выполнении следующих условий:

– исследуемая система должна быть агрегативно устойчивой и частицы в ней не должны подвергаться агрегированию;

– во избежание влияния соседних частиц на оседание отдельной частицы дисперсная система должна быть достаточно разбавлена, с концентрацией дисперсной фазы не выше 0,5–1 % массовых;

– частицы должны двигаться независимо друг от друга, в противном случае нельзя пренебречь изменением скорости движения частиц в результате их столкновения;

– частицы имеют сферическую форму.

Выражение (5) можно упростить, объединив все постоянные величины в константу Стокса (К):

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{жидк}}) \cdot g}} \quad (6)$$

Если все величины под корнем выразить в системе СИ, а именно: вязкость  $\eta$  – в кг/м·с, плотность  $\rho$  – в кг/м<sup>3</sup>, а  $g$  – в м/с<sup>2</sup>, то константа К будет иметь размерность  $[K] = \sqrt{м \cdot с}$ .

С учётом выведенного уравнения (6) получим формулу для расчёта радиуса частиц дисперсной фазы в упрощённой форме:

$$r = K \sqrt{u} = K \cdot \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (7)$$

где  $H$  – пройденное частицами расстояние – первоначальная высота столба суспензии,  $\tau$  – промежуток времени оседания частиц.

Радиус частиц, рассчитанный по формуле (7), будет выражен в метрах (м), его удобно выражать в микрометрах (мкм), где 1 мкм = 10<sup>-6</sup> м.

В работе используется метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка. По полученным экспериментальным данным строится кривая седиментации – зависимость веса осадка  $P$  от времени оседания  $\tau$  (рис.3). Седиментационная кривая может быть линейной, если размеры всех частиц одинаковы; состоять из нескольких четко определяемых линейных участков, а в случае полидисперсной системы – иметь выпуклый параболический вид.

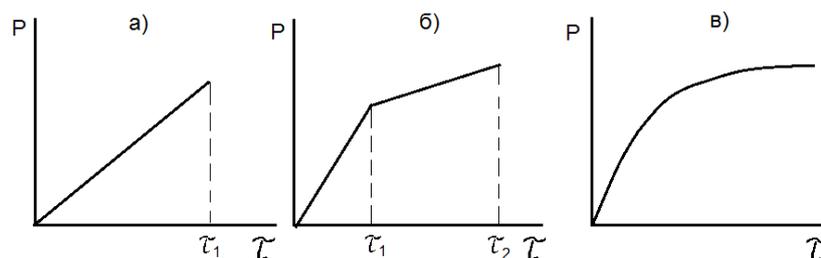


Рис. 3. Изменение веса седиментационного осадка  $P$  для: а) монодисперсной системы; б) для суспензии из двух фракций; в) полидисперсной системы.

В монодисперсной суспензии (рис. 3а), при одинаковых размерах всех частиц, вес седиментационного осадка должен увеличиваться пропорционально времени оседания. Если суспензия состоит из частиц двух фракций (крупных и мелких), то будет происходить одновременно оседание крупных и мелких частиц за время  $\tau_1$  и мелких частиц за несколько большее время  $\tau_2$ . В результате изменение веса седиментационного осадка описывается ломаной линией (рис. 3б). При увеличении числа фракций, очевидно, будет увеличиваться число изломов на седиментационной кривой и для реальной полидисперсной суспензии она превратится в плавную кривую, близкую к параболе (рис.3в).

Для взвешивания осадка применяют торсионные весы (рис. 4).

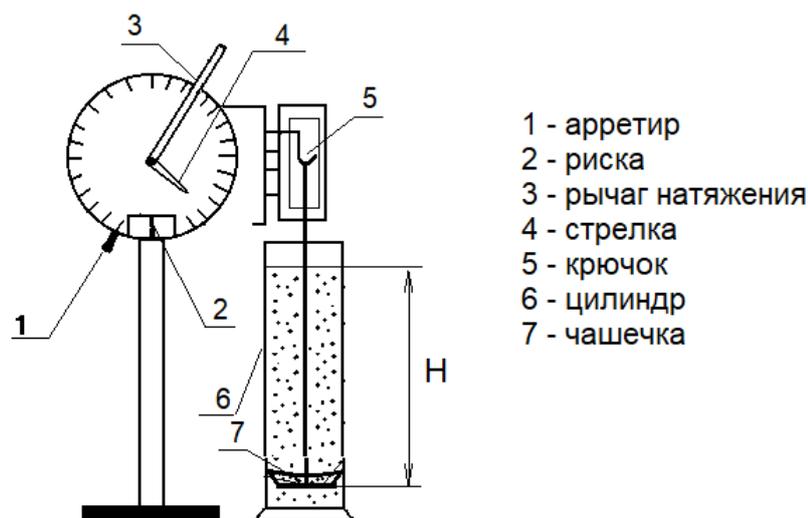


Рис. 4. Установка для седиментационного анализа

### Порядок выполнения работы

1. В цилиндр помещают 200 мл дистиллированной воды.
2. На крючок коромысла торсионных весов подвешивают чашечку и проверяют, чтобы она не касалась стенок цилиндра и располагалась симметрично.
3. Измеряют линейкой расстояние Н – от уровня жидкости в цилиндре до нижней точки дна чашечки (рис. 4). Значение Н записывают в метрах.
4. По шкале весов определяют массу пустой чашечки и снимают чашечку с крючка.
5. По заданию преподавателя рассчитывают массу навески исследуемого вещества для получения 0,5-2% суспензии.
6. Отмеряют на технических весах массу вещества.
7. В ступке перетирают навеску и количественно переносят ее в цилиндр с водой.
8. Спиральной мешалкой взбалтывают суспензию, быстро подвешивают чашечку, включают секундомер.
9. Начинают фиксировать показания весов, записывая одновременно и показания секундомера. Полученные данные записывают в таблицу 1.
10. Наблюдения продолжают до тех пор, пока масса чашечки не перестанет меняться.

Таблица 1

### Результаты измерений

Время, с	Показатель шкалы, мг	Масса чашечки, мг	Масса осадка, мг	Н, м	Константа К, $\sqrt{m \cdot c}$
1	2	3	4	5	6

### Обработка результатов.

По 1 и 4 столбцам таблицы 1 строят седиментационную кривую – изменение массы осадка во времени, размер поля графика должен быть не менее 15×20 см. Обработывают полученную кривую согласно приведенному ниже алгоритму.

В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход и приближаются к параболам. Полученную седиментационную кривую обрабатывают графическим способом, и получают дифференциальную кривую распределения частиц по размерам.

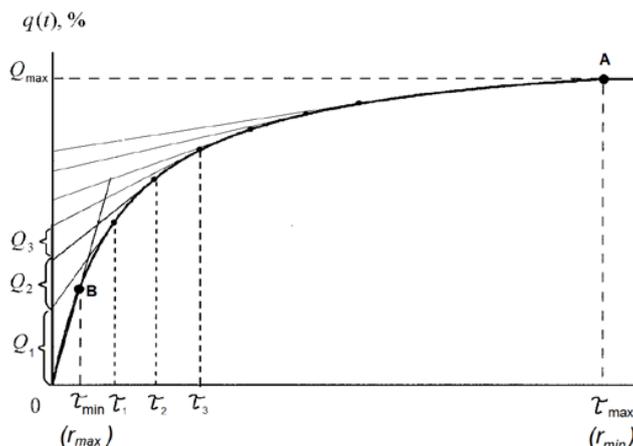


Рис. 5. Кривая седиментации полидисперсной системы.

Если к нескольким точкам на реальной седиментационной кривой (см. рис.5), соответствующим разному времени оседания ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_{\max}$ ), провести касательные, они отсекут на оси ординат отрезки, равные весу фракций, оседающих за соответствующие промежутки времени:  $Q_1$  – за время  $\tau_1$ ,  $Q_2$  – за время  $\tau_2, \dots, Q_{\max}$  – за время  $\tau_{\max}$ , то есть  $Q_{\max}$  – максимальный вес седиментационного осадка за все время оседания. Значение  $Q_{\max}$  получается тогда, когда седиментационный анализ доведен до конца, то есть когда осели частицы самых малых размеров.

Таблица 2

**Результаты обработки седиментационной кривой для построения дифференциальной кривой распределения частиц по размерам**

№ точек на кривой	Масса осадка в выбранных точках	Радиус частиц в выбранных точках, мкм	$\Delta r = r_{i+1} - r_i$	$\Delta Q_i, \%$	$\Delta Q_i / \Delta r$
1	2	3	4	5	6
A					
...					
B					

1. По формуле 6 рассчитывают константу  $K$ , принимая, что при  $25^\circ\text{C}$   $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}\cdot\text{с}$ ,  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ кг/м}^3$ , плотность частиц дисперсной фазы находят по справочнику,  $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ .

2. Две касательные к точкам В и А проводят обязательно: первая касательная выходит из начала координат, а вторая – параллельно оси абсцисс. Из точек А и В опускают перпендикуляры на ось  $x$  и по формуле (7) определяют  $r_{\max}$  и  $r_{\min}$  для времен  $\tau_{\min}$  и  $\tau_{\max}$  соответственно. Эти значения вносят в таблицу 2.

3. Между точками А и В выбирают еще 5–6 точек, расположенных примерно на одинаковом расстоянии друг от друга. Из этих точек проводят перпендикуляры к осям. Для всех точек, включая А и В, в таблицу 2 фиксируют значения массы осадка и радиус частиц в этих точках, рассчитанный по формуле (7).

4. Заполняют столбец 4 таблицы 2 – интервалы радиусов частиц  $\Delta r$ .
5. Вычисленные значения радиусов частиц являются граничными для фракций, содержание которых в исследуемой дисперсной системе определяется длиной отрезков оси ординат, заключенных между двумя соседними касательными. К выбранным точкам проводят касательные, которые отсекают по оси ординат отрезки  $OQ_1, OQ_2, OQ_3$  и т.д.
6. Рассчитывают относительное количество каждой фракции, приняв отрезок  $OQ_{\max}$  за 100%. Например, отрезок  $OQ_{\max}$  имеет длину 14 см, а размерам частиц в диапазоне  $r_2-r_3$  соответствует отрезок  $Q_2Q_3 = 2,8$  см – это длина отрезка между касательными. Тогда  $\Delta Q_{2-3} = \frac{2,9}{14} \cdot 100\% = 20,7\%$ .
7. Для разных интервалов радиусов в столбец 5 записывают приращение  $\Delta Q_i, \%$ .
8. Заполняют столбец 6 расчетными значениями  $\Delta Q_i/\Delta r$
9. Строят дифференциальную гистограмму распределения частиц по размерам.  
Для этого по оси ординат откладывают величины отношений  $\Delta Q_i/\Delta r$ , а по оси абсцисс – радиусы от  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$ . (рис. 6).

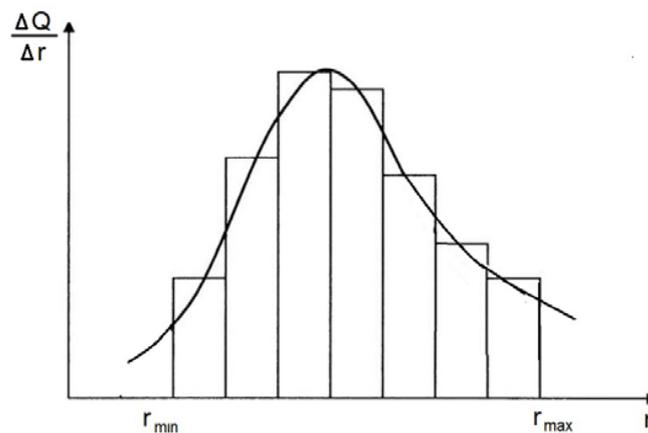


Рис.6. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам.

10. Соединяя середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения частиц по размерам
11. По проделанной работе следует сделать выводы: *Анализируемая суспензия ( ... в воде) содержит частицы с радиусами от  $r_{\min} = \dots$  до  $r_{\max}$ .*

## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

### I Закон термодинамики

1. Какое количество тепла выделится, если 10 л идеального газа при  $27^\circ\text{C}$  и нормальном давлении сжать в 5 раз?
2. Какую работу совершает газ, расширяясь изобарно при давлении  $2 \cdot 10^5$  Па от объёма  $V_1=0,1 \text{ м}^3$  до объёма  $V_2=0,2 \text{ м}^3$ ?

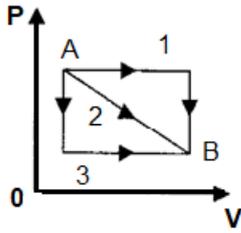


Рис.1 Циклический процесс

3. Идеальный газ из состояния А переходит в состояние В тремя различными путями (рис.1). В каком случае работа газа была максимальной?

4. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

5. При 298 К одноатомный газ изотермически обратимо расширяется от 1500 до 10000 л, при этом поглощается 966 кДж тепла. Рассчитайте число моль газа, участвующего в процессе.

6. В баллоне объемом 50 л при 200К и  $0,5 \cdot 10^5$  Па содержится азот. Определите теплоту, которую надо передать газу, чтобы его давление возросло в 4 раза

7. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

8. Найти изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30°C. Считайте, что пары толуола подчиняются законам идеальных газов, а объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота испарения толуола равна 347,8 Дж/г.

9. 88 г углекислого газа находятся при н. у. Определите  $Q$ ,  $A$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  при:

а) изотермическом расширении газа до  $0,2 \text{ м}^3$ ;

б) изобарном расширении газа до  $0,2 \text{ м}^3$ ;

в) изохорном нагревании до  $P_2 = 2P_1$ .

10. Рассчитать изменение внутренней энергии системы в стандартных условиях ( $\Delta U^\circ$ ) при протекании реакции  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow 4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2$ , если для ее проведения требуется затратить 114,5 кДж/моль тепла.

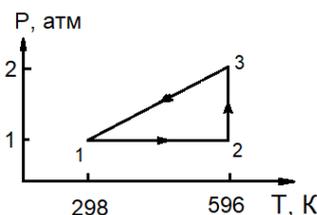


Рис. 2. Циклический процесс

11. 1 моль идеального газа участвует в циклическом процессе. Рассчитайте  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  для каждой стадии и всего процесса (рис.2).

12. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом  $600 \text{ м}^3$  от 20 °С до 25 °С. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для процесса нагревания воздуха.

13. Человеческий организм в среднем выделяет  $10^4$  кДж энергии в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды – 2260 Дж/г. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека – 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

14. Один моль паров брома обратимо и изобарически сконденсировали в жидкость при 59 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59 °С равна 184,1 Дж/г.

#### Домашнее задание

1. Неон, находившийся при нормальных условиях в закрытом сосуде ёмкостью 20 л, охладили на 91 К. Найти изменение внутренней энергии газа и количество отданной им теплоты.

2. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

3. При изобарном нагревании некоторой массы кислорода на 160 К совершена работа 8,31 Дж по увеличению его объёма. Определите массу кислорода.

4. В цилиндре под поршнем находится воздух, массой 29 кг. Какую работу совершит воздух при изобарном расширении, если температура его увеличилась на 100 К. Массу поршня не учитывать.

5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 48 г кислорода от 273 до 373 К при  $P = 1$  атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

6. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту,  $\Delta U$  и  $\Delta H$ .

7. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

8. При постоянном давлении, равном 98600 Па нагревают 500 л кислорода. Найдите работу, которую совершает газ, расширяясь до объёма 5000 л.

9. 15г азота в закрытом сосуде нагревают от 20 до 30°С. Определите Q, A,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  в этом процессе.

10. 5 моль идеального газа нагревают при постоянном давлении до тех пор, пока газ не совершит работу, равную 5 кДж. Как изменится его внутренняя энергия и энтальпия при этом?

11. При 17°С 10 кг воздуха изотермически расширяется от 1025 кПа до 134,2 кПа. Определите объёмы газа в начале и конце процесса, совершенную работу и количество подведенной теплоты.

12. Найти изменение внутренней энергии при испарении 200 г этанола (плотность 0,8 г/мл) при  $T_{кип}$  и  $p = 101,3$  кПа. Удельная теплота парообразования спирта равна 840 Дж/г, а удельный объём пара равен 0,6 м<sup>3</sup>/кг.

### Тепловые эффекты химических процессов

1. Мочевина – один из важнейших продуктов жизнедеятельности организмов. Найти тепловой эффект реакции гидролиза 2,4 г мочевины при ст.у., если стандартные теплоты образования даны:

Вещество	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , жидк	H <sub>2</sub> O, жидк	CO <sub>2</sub> , водн	NH <sub>3</sub> , водн
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	-319,2	-285,8	-413,6	-79,9

2. Сколько грамм глюкозы нужно израсходовать, чтобы человеку со средней массой 70 кг подняться по лестнице на высоту 3 м? Примите, что в полезную работу превращается 25% тепла. Теплота образования глюкозы  $\Delta H_f^\circ$ ( глюкозы) = -1273 кДж/моль.

3. Без использования справочных данных определите энтальпию образования газообразного бензола из простых веществ, исходя из трех термохимических уравнений:



4. По следующим данным найдите теплоту образования соды:

Процесс	$\Delta H$ , кДж/моль
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	- 286
$Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2} H_2$	-231
$Na_2O + H_2O = 2NaOH$	-282
$C + O_2 = CO_2$	-394
$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$	320

5. Рассчитать теплоту растворения кристаллогидрата сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), если при растворении навески безводного сульфита натрия массой 44,1 г выделилось 4 кДж тепла, а теплота гидратации этой соли равна 58,43 кДж/моль.

6. Мольная теплота испарения метилового спирта при 25°C составляет 37,4 кДж/моль. Определите теплоту испарения метанола при 50°C.

7. Тепловой эффект перехода  $S_{\text{ромб}} \rightarrow S_{\text{монокл}}$  равен 0,297 кДж/моль при 298К. На сколько изменится тепловой эффект этого процесса при повышении температуры до 450К, если зависимость удельной теплоемкости от Т имеет вид:

$$C_p(S_{\text{ромб}}) = 469 + 0,82T, \text{ Дж/кг}\cdot\text{К};$$

$$C_p(S_{\text{монокл}}) = 465 + 0,91T, \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$$

8. Тепловой эффект  $\Delta H$  реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  при 18°C равен 289,4 кДж/моль. Найдите  $\Delta H$  при 2000К, если зависимость мольной теплоемкости от Т имеет вид:

$$C_p(\text{CO}_2) = 7,09 + 0,0071T + 1,86 \cdot 10^{-6}T^2, \text{ кал/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_p(\text{CO}, \text{O}_2) = 6,50 + 0,001T, \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$$

### Домашнее задание

1. При сгорании 2 моль фосфина образуется  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и выделяется 2440 кДж тепла. Найти теплоту образования фосфина, если при образовании  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_2\text{O}$  выделяется 1548 и 286 кДж/моль тепла соответственно.

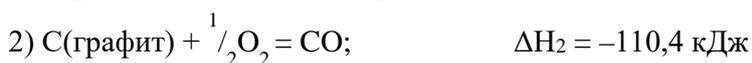
2. Найти массу метана, при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагрева 100 г воды от 20 до 30°C. Теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К.

3. Ниже приведены данные о процессах:

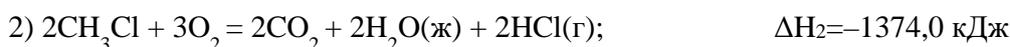
Процесс	Энергетический эффект
Образование 36 г $\text{H}_2\text{O}$ (г.) из простых веществ	Выделяется 484 кДж
Полное сгорание 18 г $\text{CH}_3\text{COOH}$ (ж.) до $\text{CO}_2$ (г.) и $\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	Выделяется 268,2 кДж
Полное сгорание 18,4 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.) до $\text{CO}_2$ (г.) и $\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	Выделяется 558,8 кДж
Образование 52,8 г $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж.) в ходе реакции этерификации	Выделяется 3 кДж
Испарение 9 г $\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	Поглощается 22 кДж

На основании приведенных данных напишите соответствующие термохимические уравнения, рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления этилового эфира уксусной кислоты водородом до этилового спирта на палладиевом катализаторе (в расчете на 1 моль эфира).

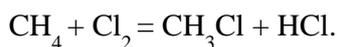
4. Без использования справочных данных определите энтальпию образования оксида железа (III), исходя из трех термохимических уравнений:



5. Исходя из четырех термохимических уравнений



и не используя справочных данных, определите энтальпию реакции



6. Тепловой эффект  $\Delta H$  реакции разложения карбоната кальция при  $900^\circ\text{C}$  равен  $178 \text{ кДж/моль}$ . Оцените количество теплоты, требуемой для разложения  $1 \text{ кг}$  карбоната кальция при  $1000^\circ\text{C}$ .

7. Теплота сгорания графита при  $298 \text{ K}$  равна  $-393,76 \text{ кДж/моль}$ , а теплота сгорания алмаза  $-395,69 \text{ кДж/моль}$ . Найдите тепловой эффект процесса превращения графита в алмаз при  $273 \text{ K}$ , используя значения теплоемкостей веществ из справочника.

8. Оцените тепловой эффект реакции получения метанола из синтез-газа по уравнению  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$  при  $500 \text{ K}$ , используя второе и третье приближение уравнения Кирхгоффа.

## II Закон термодинамики. Расчет энтропии

1. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении  $3 \text{ моль}$  ледяной уксусной кислоты, если удельная теплота плавления составляет  $194 \text{ Дж/г}$ , а  $T_{\text{пл}} = 16,6^\circ\text{C}$ .

2. Найдите изменение энтропии при плавлении  $1 \text{ моль}$  льда и превращении его в пар при  $100^\circ\text{C}$ , если  $\Delta H_{\text{пл}} = 5944 \text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta H_{\text{исп}} = 40550 \text{ Дж/моль}$ , теплоемкость воды  $75,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ .

3. Рассчитайте изменение энтропии при смешении  $50 \text{ г}$  горячей воды при  $80^\circ\text{C}$  и  $100 \text{ г}$  холодной воды при  $10^\circ\text{C}$ . Теплоемкость воды принять равной  $75,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ .

4. До какого объема расширили  $20 \text{ л}$  газа количеством  $1 \text{ моль}$ , если при постоянной температуре  $\Delta S = 9,15 \text{ кал/град моль}$ .

5. Найти  $\Delta S$  при смешении  $0,1 \text{ м}^3$  кислорода и  $0,4 \text{ м}^3$  азота, взятых при  $T = 17^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении.

6. Используя справочные данные рассчитайте изменение энтропии при протекании реакции при  $500^\circ\text{C}$ :  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

7. Возможна ли реакция гидрирования бензола до циклогексана при  $500 \text{ K}$ ?

8. Для реакции термического разложения карбоната кальция найдите графическую зависимость  $\Delta G$  от температуры в интервале  $[250 \text{ K} \dots 2000 \text{ K}]$ . Начиная с какой температуры, процесс будет протекать самопроизвольно?

### Домашнее задание

9. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании  $11,2 \text{ л}$  азота от  $0$  до  $50^\circ\text{C}$ .

10. Во сколько раз следует увеличить изотермически объем  $v = 4,0 \text{ моля}$  идеального газа, чтобы его энтропия увеличилась на  $23 \text{ Дж/К}$ ?

11. Рассчитайте изменение энтропии при смешении  $5 \text{ кг}$  воды при  $80^\circ\text{C}$  с  $10 \text{ кг}$  воды при  $20^\circ\text{C}$ . Удельную теплоемкость воды принять равной  $4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ .

12. Рассчитайте изменение энтропии при смешении  $1 \text{ моль}$  водорода с  $1 \text{ моль}$  азота при давлении  $101,3 \text{ кПа}$  и постоянной температуре.

13. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании  $0,7 \text{ моль}$  моноклинной серы от  $25$  до  $200^\circ\text{C}$  при давлении  $1 \text{ атм}$ . Молярная теплоемкость серы равна:

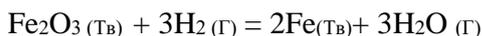
$$C_p(\text{S}_{\text{тв}}) = 23,64 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}, \quad C_p(\text{S}_{\text{ж}}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}.$$

$T_{\text{пл}}$  моноклинной серы  $119^\circ\text{C}$ , удельная теплота плавления  $45,2 \text{ Дж/г}$ .

14. По справочным данным рассчитайте изменение энтропии в процессе протекания реакции:  $4\text{Al}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ , если известно, что при нормальных условиях израсходовалось  $5 \text{ литров}$  кислорода.

15. Определить энтропию ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ), если известно что при испарении  $9 \text{ г}$  воды при  $298 \text{ K}$  поглощается  $17,7 \text{ кДж}$  тепла, а  $S^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 70,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ .

16. По значениям энтропий из справочника определить направление самопроизвольного процесса в изолированной системе для следующей реакции:



17. Используя выражение для  $\Delta G$ , оцените, при какой температуре возможна реакция восстановления твердого оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$  угарным газом.

18. В одном сосуде, объемом 1,6 л находится 14 мг азота. В другом, объемом 3,4 л, находится 16 мг кислорода. Температуры газов равны. Сосуды соединяют и газы перемешиваются. Найти приращение энтропии при этом процессе

### Коллигативные свойства растворов

1. Найти при  $65^\circ\text{C}$  давление пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы в 90 г  $\text{H}_2\text{O}$ , если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 25,0 кПа (187,5 мм рт. ст.).

2. При  $25^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа. На сколько ниже давление пара над 5% водным раствором мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при той же температуре?

3. Рассчитать, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы.

4. Сколько граммов глицерина нужно добавить к 100 г воды, чтобы раствор не замерзал до  $-5^\circ\text{C}$ ?

5. Температура кипения водного раствора сахарозы равна  $101,4^\circ\text{C}$ . При какой температуре замерзает этот раствор?

6. Чему равно при 273 К осмотическое давление раствора, содержащего одновременно 0,25 моль спирта и 0,25 моль глюкозы в 2 л воды

7. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15% спирта ( $\rho = 0,97$  г/мл), кристаллизуется при  $-10,26^\circ\text{C}$ . Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.

8. Гипотоническим или гипертоническим по отношению к крови человека будет 20%-ный водный раствор глюкозы ( $\rho = 1,08$  г/мл) при 310 К, применяемый для внутривенного введения, например, при отеке легкого. Осмотическое давление плазмы крови равно 730–780 кПа. Что произойдет с эритроцитами в таком растворе? Будет ли изотоничен плазме крови 5%-ный раствор глюкозы, который используется для внутривенных вливаний при кровопотерях.

#### Домашнее задание

1. Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при  $36,86^\circ\text{C}$ , тогда как чистый эфир кипит при  $35,60^\circ\text{C}$ . Определить молекулярную массу растворенного вещества.

2. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0,81 К. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе?

3. В 100 г воды содержится 4,57 г сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Найти:

а) осмотическое давление при 293 К;

б) температуру кристаллизации раствора;

в) температуру кипения раствора;

г) давление насыщенного пара над раствором при 293 К. Давление насыщенного пара над водой при 293 К равно 2,337 кПа.

Плотность раствора считать равной плотности воды.

4. Сколько граммов глюкозы должно находиться в 0,5 л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ?

5. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298 К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу вещества.

6. При 20°С осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 6,33 г красящего вещества крови – гематина, равно 243,4 кПа. Определить молекулярную формулу, если известен элементарный состав [в % (масс.)] гематина: С – 64,6, Н – 5,2, N – 8,8, О – 12,6, и Fe – 8,8.

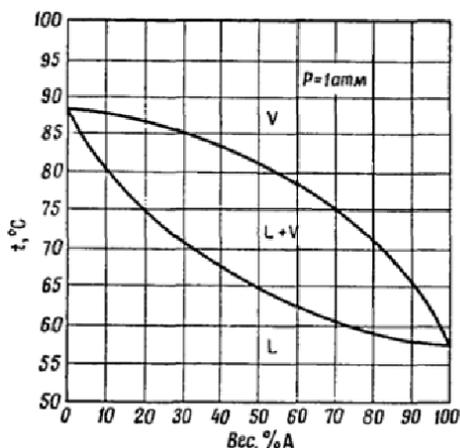
7. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при  $-20^{\circ}\text{C}$ ?

### Равновесие жидкость – пар в бинарной системе

1. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80° С давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитать состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.75. Рассчитать состав раствора, находящегося в равновесии с паром, м.д. дибромэтилена в котором равна 0.50.

2. Рассчитать состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100° С, а также состав образующегося пара. Раствор считать идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100° С равны 180 кПа и 74,13 кПа соответственно.

3. Давление насыщенного пара над  $\text{CH}_3\text{Cl}$  при 273 К равно  $2,64 \cdot 10^5$  Па, а над  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  при той же температуре –  $0,638 \cdot 10^5$  Па. Считая раствор хлористого этила в хлористом метиле идеальным, определите состав пара над 50%-ным по массе раствором.

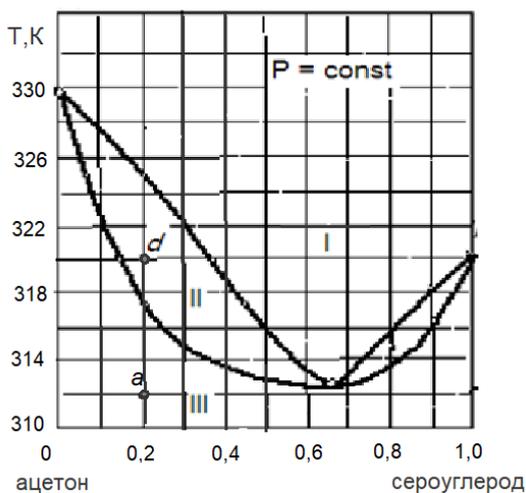


На рисунке представлена диаграмма кипения для двухкомпонентной смеси А-В при  $P = 1$  атм. 200 г смеси А и В кипят сначала при 65°С и перегоняются до тех пор, пока температура кипения оставшейся смеси не достигнет 75°С.

По диаграмме кипения определите:

- какой из компонентов более летучий;
- состав исходной жидкой смеси;
- состав оставшейся смеси;
- суммарный состав дистиллята;
- соотношение масс жидкой и паровой фазы при 75°С.

4. По диаграмме кипения системы ацетон (компонент А) – сероуглерод (компонент В) выполните следующие задания:



1) укажите названия областей, указанных римскими цифрами;

2) укажите  $T_{\text{кип}}$  и состав азеотропной смеси.

3) Пусть имеем бинарную систему первоначального состава, характеризуемого точкой *a*. Укажите состав жидкой смеси. Ось X дает состав в мольных долях. Определите массу каждого компонента в точке *a*, если известно, что масса системы 1 кг;

4) Проанализируйте процесс нагревания от температуры 312 К до температуры 328 К: при какой температуре закипит эта смесь, каким будет состав пара, чем он обогащен? При какой температуре исчезнет последняя капля жидкости? Каков будет состав пара при этой температуре?

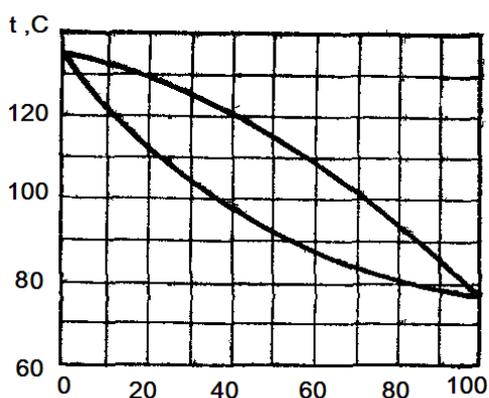
5) Какое будет соотношение масс жидкой и паровой фазы при достижении температуры 320К?

### Домашнее задание

1. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20° С давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола 11,83 кПа. Рассчитать давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20° С.

2. Давления пара чистых бензола и толуола при 60° С равны – 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60°С раствор, состоящий из 1 моля бензола и 2 молей толуола? Каков будет состав пара?

3. Вещество А имеет  $T_{\text{кип}} = 135^{\circ}\text{C}$ , а вещество В 77 °С. По диаграмме кипения двухкомпонентной смеси определите:



– какой из компонентов более летучий;

– линии жидкости и пара

– начало кипения раствора, полученного смешением 160 г А и 240 г В.

– состав пара, соответствующего началу кипения. Чем обогащен пар?

– Если продолжать нагревать смесь до 100°С, то каким будет состав конечной жидкой смеси? А состав пара?

– каков суммарный состав дистиллята?

– найдите соотношение между массами жидкости и пара при 100°С.

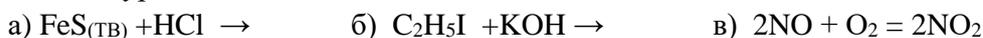
## Кинетика химических процессов

1. Смесь газообразных этилена и водорода нагрели в присутствии катализатора в реакторе объемом 5 л. За 5 с от момента начала реакции  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + 136 \text{ кДж/моль}$  выделилось 47,6 кДж тепла. Определите, какова средняя скорость данной химической реакции.

2. Для одностадийной (элементарной) реакции  $A + 2B = 2C$  начальные концентрации веществ А, В и С соответственно равны (моль/л): 0,1; 0,18 и 0. Через 10 с после начала реакции концентрация вещества А стала 0,02 моль/л. Константа скорости прямой реакции равна 1,2. Определите:

- 1) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества А;
- 2) среднюю скорость прямой реакции через концентрацию вещества С;
- 3) истинную скорость прямой реакции в начальный момент времени;
- 4) истинную скорость прямой реакции через 10 с после начала реакции;
- 5) порядок прямой реакции;
- 6) размерность константы скорости прямой реакции.

3. Записать кинетическое уравнение для различных типов реакций исходя из стехиометрии в химических уравнениях.



Как изменится скорость последней реакции, если:

- а) концентрацию NO ув↑ в 2 раза, а концентрацию O<sub>2</sub> ум↓ в 2 раза?
- б) увеличить давление в системе в 3 раза?
- в) объем реакционного сосуда увеличить в 2 раза?

Во сколько раз следует изменить концентрацию O<sub>2</sub>, чтобы при уменьшении концентрации NO в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?

4. Константа реакции гидролиза (при избытке воды) уксусного ангидрида при 15°C равна 0,0454 мин<sup>-1</sup>. Исходная концентрация ангидрида равна 0,5 моль/л. Чему равна скорость прямой реакции, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,1 моль/л?

5. Установлено, что константа скорости разложения аналгина при 20°C составляет  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ . Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества).

6. В реакции 2-го порядка  $A + B \rightarrow 2D$  начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 0,5 и 2,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при  $[A] = 0,1$  моль/л меньше начальной скорости?

7. Константа скорости для реакции первого порядка  $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$  равна  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при 320°C. Какой процент SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> разложится в течение 2 ч при этой температуре?

8. Константа скорости реакции 1-го порядка  $2N_2O_5(r) \rightarrow 4NO_2(r) + O_2(r)$  при 25 °C равна  $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Чему равен период полураспада N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>? Чему будет равно давление в системе через 10 мин, если начальное давление было равно 500 мм рт.ст.

9. Константа скорости реакции гидролиза уксусного ангидрида  $(CH_3CO)O + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$  при T = 288 К равна 0,045 мин<sup>-1</sup>. Исходная концентрация была равна 0,35 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте скорость реакции через 20 мин от начала процесса.

10. На основании экспериментальных данных по титрованию аликвоты водного раствора перекиси стандартным раствором KMnO<sub>4</sub>, вычислить среднее значение константы скорости разложения перекиси водорода и время, необходимое для разложения 90 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, если реакция разложения перекиси в водном растворе является реакцией 1-го порядка.

t, мин	0	10	20
V, мл KMnO <sub>4</sub>	22,8	13,8	8,25

11. Разложение диметилового эфира:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  вполне удовлетворительно следует уравнению реакции 1-го порядка. Используя приведенные ниже данные, вычислите константу скорости этой реакции и определите, через сколько минут начальное давление в системе увеличится вдвое.

Время, с	0	219	299	564	$\infty$
P, мм рт.ст.	420	954	1054	1198	1258

12. При 504 °С ацетон разлагается по реакции  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ . Константа скорости данного процесса равна  $4,27 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте, чему будет равно парциальное давление ацетона и общее давление газовой смеси через 1200 с от начала опыта если начальное давление ацетона было равно 1 атм?

13. В результате реакции 2-го порядка:  $\text{НСОН} + \text{Н}_2\text{О}_2 \rightarrow \text{НСООН} + \text{Н}_2\text{О}$  через 2 часа при 60°С прореагировало 0,22 моль/л исходных веществ, взятых в начале опыта в эквивалентных количествах по 0,5 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите время, за которое прореагирует 90 % исходных веществ?

14. При лечении онкозаболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий-192, период полураспада которого равен 74 сут. Какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 суток?

15. Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{137}\text{Cs}$ , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии (1986 год), – 29.7 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько цезия останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

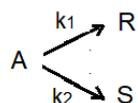
### Кинетика сложных реакций

16. При высокой температуре уксусная кислота разлагается по двум направлениям:



Константы скоростей реакций (1) и (2) при температуре 1189К равны  $3,74 \text{с}^{-1}$  и  $4,65 \text{с}^{-1}$  соответственно. Рассчитать время, необходимое для того, чтобы уксусная кислота прореагировала на 99%.

17. Для параллельной реакции константы скоростей равны  $k_1 = 0,001 \text{с}^{-1}$  и  $k_2 = 0,01 \text{с}^{-1}$ .



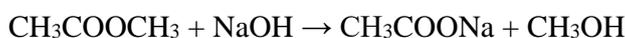
Перед началом реакции  $C_0(\text{A}) = 3$  моль/л. Определите количества продуктов, степень превращения А (в %) в момент времени 30 с.

### Определение порядка реакции по экспериментальным данным

18. Для изучения разложения щавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте при 323 К приготовили 0,025 М раствор щавелевой кислоты в 99,5%-ной серной кислоте. Через определенные промежутки времени t из смеси отбирали пробы по 10 мл и определяли объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование. По полученным данным определите константу скорости k и порядок реакции.

t, мин	0	120	240	420	600
V, мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79

19. Изучалась кинетика реакции омыления метилуксусного эфира щелочью при 298 К.



Фиксировалось изменение концентрации щелочи во времени.

$t$ , мин	0	3	5	7	10	15	$\infty$
$C_{\text{NaOH}} \cdot 10^3$ , моль/л	20	14,8	12,68	11,00	9,28	7,26	3,5

Определите порядок данной реакции и вычислите среднюю константу скорости.

20. За ходом химической реакции взаимодействия мела с разбавленной соляной кислотой следили по изменению объема выделенного газа  $\text{CO}_2$  за равные промежутки времени. По полученным данным рассчитайте константу скорости реакции, считая ее реакцией I порядка по  $\text{HCl}$ :

$t$ , с	0	15	30	45	50	100	$\infty$
$V(\text{CO}_2)$ , $\text{cm}^3$	0	27	47	57	69	75	80

21. Перекись водорода в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением кислорода. В одном из опытов получились следующие результаты:

Время, мин.	10	30	$\infty$
$V(\text{O}_2)$ в $\text{cm}^3$	3,3	8,1	13,6

Определить порядок реакции и время, в течение которого разложится  $\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}_2$ .

22. Для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ , на основании приведенных ниже данных, определите порядок, константы скорости и энергию активации. Какая доля А превратится в В через 40 минут при  $27^\circ\text{C}$ ?

$t$ , мин	0	3	7	15	30	60
$C_A$ , моль/л ( $27^\circ\text{C}$ )	3,00	2,97	2,93	2,85	2,70	2,40
$C_A$ , моль/л ( $77^\circ\text{C}$ )	3,00	2,71	2,33	1,57	0,13	–

### Зависимость скорости от температуры и катализатора

23. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?

24. При  $150^\circ\text{C}$  некот. реакция заканчивается за 16 мин. Принимая  $\gamma = 2,5$ , рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при  $80^\circ\text{C}$ .

25. С использованием уравнения Аррениуса рассчитать:

– чему равна  $E_a$ , если при увеличении температуры от 290 до 300 К скорость ее увеличится в 2 раза?

– во сколько раз изменится скорость реакции  $\text{O}_3(\text{г.}) + \text{NO}(\text{г.}) \rightarrow \text{O}_2(\text{г.}) + \text{NO}_2(\text{г.})$  при увеличении температуры от  $27$  до  $37^\circ\text{C}$ , если  $E_a$  равна  $10 \text{ кДж/моль}$ ?

26. Рассчитайте время разложения 10% спазмолитина в растворе при pH 4,9,  $T = 293 \text{ K}$ , если энергия активации равна  $75,7 \text{ кДж/моль}$ , а период полупревращения при  $353 \text{ K}$  равен 90 мин.

27. Константа скорости реакции разложения йодистого водорода равна  $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  при  $356^\circ\text{C}$  и  $5,88 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  – при  $389^\circ\text{C}$ . Вычислить энергию активации этой реакции и константу скорости при  $374^\circ\text{C}$ .

28. В растворе содержатся 0,1 моля этилацетата и 0,1 моля едкого натра. При  $10^\circ\text{C}$  в течение 15 минут реагирует 10% эфира, а при  $25^\circ\text{C}$  за тот же промежуток времени 20%. Вычислить, сколько эфира омылится при  $55^\circ\text{C}$  в течение 5 минут.

29. Используя данные таблицы, укажите, какой из приведенных катализаторов эффективнее? Ответ подтвердите расчетами:

Реакция	$E_a$ , кДж/моль		Катализатор
	без kat	с kat	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	Платина (1)
		8	Медь на угле (2)

### Домашнее задание

1. В необратимой реакции первого порядка за 20 минут при 125°C превратилось 60% исходного вещества, Определите константу скорости этой реакции.

2. При 504°C ацетон разлагается по реакции  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$

Константа скорости данного процесса равна  $4,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте, чему будет равно парциальное давление ацетона и общее давление газовой смеси через 1200 с от начала опыта если начальное давление ацетона было равно 1 атм?

3. Исследование  $\alpha$ -радиоактивного изотопа полония показало, что за 14 дней его активность уменьшилась на 6,85 %. Определить период полураспада и рассчитать, в течение какого времени он разлагается на 90 %.

4. Реакция разложения  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  имеет 2-й порядок с константой скорости  $k = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Вычислите скорость реакции при давлении 1 атм и температуре 600 К.

5. Для реакции второго порядка  $2\text{A} \rightarrow \text{R} + \text{S}$  определить степень превращения вещества А и скорость реакции через 10 и 40 с. Константа скорости равна 0,02 л/моль·с, начальная концентрация вещества А равна 2 моль/л.

6. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30°C скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

7. Для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ , на основании приведенных ниже данных, определите порядок, константы скорости и энергию активации. Какая доля А превратится в В через 40 минут при 27°C?

t, мин	0	3	7	15	30	60
c <sub>A</sub> , моль/л (27°C)	3,00	2,97	2,93	2,85	2,70	2,40
c <sub>A</sub> , моль/л (77°C)	3,00	2,71	2,33	1,57	0,13	–

8. Кинетику распада ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  изучали при 250°C и постоянном объёме. Изменение общего давления в системе приведено в таблице:

t, сек	0	390	780	1200
P, атм	0,41	0,536	0,642	0,729

Определите порядок реакции и константу скорости. Как изменится константа скорости при повышении температуры на 10°C, если энергия активации этой реакции равна 80 кДж/моль?

9. Для реакции:  $2\text{A} \rightarrow \text{B}$  определите порядок реакции, константы скорости, период полураспада вещества А и энергию активации. Исходная концентрация А равна 7,04 моль/л. Кинетические данные для двух температур приведены в таблице:

t, сек	0,5	1,0	3,0	5,0	8,0	20
c <sub>B</sub> , моль/л (127°C)	0,0084	0,0167	0,045	0,0828	0,132	0,320
c <sub>B</sub> , моль/л (177°C)	0,328	0,627	1,565	2,199	2,786	3,45

### Химическое равновесие

1. Начальные концентрации всех веществ в реакции  $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$  равны 1 моль/л. К моменту достижения равновесия получено 1,5 моль вещества D. Найти константу равновесия.

2. Константа равновесия реакции  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$  при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO<sub>2</sub>, если начальные концентрации этих веществ составляют 0,05 и 0,01 моль/л соответственно.

3. Константа равновесия  $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$  равна 1. Сколько процентов А подвергнется превращению, если смешать 3 моль вещества А и 5 моль вещества В?

4. После смешивания газов А и В в системе  $A + B = C + D$  устанавливается равновесие при следующих концентрациях:  $[B] = 0,05$  моль/л,  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия реакции равна 0,04. Найти исходные концентрации А и В.

5. Константа равновесия реакции  $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$  при  $500^\circ C$  равна  $K_p = 5$ . Смесь, состоящая из 1 моль СО и 3 моль  $H_2O$ , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю СО в равновесной смеси.

6. Смешали по три моля веществ А, В, С. После установления равновесия  $A + B = 2C$  в системе обнаружили 5 молей вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (в мольных %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 3:2:1 при той же температуре.

7. При некоторой температуре константа равновесия в системе  $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$  равна 0,005. Найти выход окиси азота в процентах по объему, если исходные газы взяты из воздуха в объемном соотношении 4:1.

8. При температуре 900 К константа равновесия в системе  $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$  равна 70. Сколько моль водорода нужно добавить к 1 моль йода, чтобы 98% йода превратить в йодоводород?

### Домашнее задание

1. Действием каких факторов можно увеличить выход продуктов указанных реакций:

а)  $C_{(графит)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_2_{(г)} - 129,89$  кДж;

б)  $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2 - 54,47$  кДж;

в)  $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 + 192,74$  кДж?

2. При некоторой температуре равновесие в системе  $2NO_2 = 2NO + O_2$  установилось при следующих концентрациях:  $[NO_2] = 0,006$  моль/л,  $[NO] = 0,024$  моль/л. Найти константу равновесия и исходную концентрацию  $NO_2$ .

3. Вычислите константу равновесия реакции  $2HBr_{(г)} \leftrightarrow H_{2(г)} + Br_{2(г)}$ , протекающей в сосуде объемом 2 л, если исходная масса бромоводорода была равна 0,81 г, а к моменту равновесия прореагировало 5 % вещества.

## Электропроводность проводников II рода

### Электропроводность сильных электролитов

1. Определить величину эквивалентной электропроводности 0,01М раствора NaCl, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении, если удельная электропроводность этого раствора равна 1,18 мСм/см, предельная подвижность иона  $Na^+ = 50,1$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>моль-экв<sup>-1</sup>, а  $Cl^- = 76,4$  См·см<sup>2</sup>моль-экв<sup>-1</sup>.

2. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO<sub>3</sub> и AgNO<sub>3</sub> при 25°C равна соответственно 149.9, 145.0 и 133.4 См·м<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>. Какова удельная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25°C?

3. Удельная электропроводность 5%-го раствора  $Mg(NO_3)_2$  при 18°C равна 4.38 См·м<sup>-1</sup> а его плотность – 1.038 г/мл. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Подвижности ионов  $Mg^{2+}$  и  $NO_3^-$  при 18°C равны соответственно 44.6 и 62.6 См·см<sup>2</sup>моль-экв<sup>-1</sup>.

4. Удельная электропроводность водного раствора KI равна 89.00 См·м<sup>-1</sup> а раствора KCl той же концентрации - 186.53 См·м<sup>-1</sup>. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна 98.45 См·м<sup>-1</sup>. Рассчитать долю KCl в растворе.

5. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25°C следующим образом зависит от концентрации:

$\lambda$ , См·см <sup>2</sup> /моль <sup>-1</sup>	114,0	109,9	106,1
C, M	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Графическим способом оцените удельную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении.

### Электропроводность слабых электролитов

6. Измеренное с помощью кондуктометра значение удельной электропроводности 0,014н раствора хлоруксусной кислоты при 25°C оказалось равным  $1,526 \cdot 10^{-3}$  См/см. Зная, что эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении этой кислоты  $\lambda_{\infty} = 389,5$  См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> экв<sup>-1</sup>, определите, чему равна степень диссоциации ее в этом растворе и чему равна константа диссоциации этой кислоты.

7. Удельная электропроводность 0.135 М раствора пропионовой кислоты C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH равна  $4,79 \cdot 10^{-2}$  См·м<sup>-1</sup>. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности Н<sup>+</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> равны 349.8 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> и 37.2 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно.

8. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>OH при бесконечном разведении равна 232.6 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Рассчитать константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и рН раствора при разведении 16 л·моль<sup>-1</sup> если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна  $1,312 \cdot 10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>.

9. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO<sub>3</sub> в воде при 18°C равна  $25,475 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup>. Удельная электропроводность воды  $4,5 \cdot 10^{-5}$  См·м<sup>-1</sup>. Подвижности ионов Ba<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> при 18°C равны соответственно 55 и 66 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Рассчитать растворимость BaCO<sub>3</sub> в воде при 18°C в моль/л, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

### Кондуктометрическое титрование

10. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01н раствором NaOH были получены следующие данные:

V <sub>NaOH</sub> , мл	0					
κ, См/м	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Определите содержание HCl в г/л

11. Сколько миллилитров раствора BaCl<sub>2</sub> с удельной электропроводностью  $7,1 \cdot 10^{-2}$  См/м и эквивалентной электропроводностью 0,045 См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> экв<sup>-1</sup> надо взять для осаждения сульфат-ионов, содержащихся в 50 мл 0,001 н. раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

12. Определите содержание примесей в технической поваренной соли, если ее навеску массой 0,125 г растворили в воде, довели объем раствора до 50 мл и все содержимое мерной колбы оттитровали 0,108 М раствором AgNO<sub>3</sub>, измеряя при этом удельную электропроводность. Получили следующие данные:

V <sub>T</sub> , мл	2,0	6,0	10,0	14,0	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0	28,0
κ, См/м	0,021	0,020	0,019	0,020	0,018	0,020	0,024	0,028	0,032	0,034

13. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 20 мл раствора CH<sub>3</sub>COOH. В процессе титрования пробы 0,1 н. раствором NaOH были получены следующие результаты:

V(NaOH), мл	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$\kappa \cdot 10^{-3}$ , См/м	1,3	1,6	2,0	2,4	2,9	3,7	5,2	14,0	32,3

Определить массу уксусной кислоты в растворе.

### Домашнее задание

1. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25°C равна соответственно 425,0; 128,1; и 91,0 См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Какова удельная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25°C?
2. Удельная электропроводность 4% водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 18°C равна 0,168 См/см (плотность раствора = 1,026 г/см<sup>3</sup>). Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора.
3. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна 2,28·10<sup>4</sup> См/м а удельная электропроводность воды 1,16·10<sup>-4</sup> См/м. Рассчитать ПР(AgCl) в воде при 25°C.
4. Константа диссоциации гидроксида аммония равна 1,79·10<sup>-5</sup>. Рассчитать концентрацию NH<sub>4</sub>OH, при которой степень диссоциации равна 0,01 и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.
5. Константа диссоциации масляной кислоты C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH равна 1,74·10<sup>-5</sup>. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении 1024 л/моль равна 41,3 См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Рассчитать степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, рН, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

### Гальванические элементы, ЭДС

1. Вычислить потенциал цинкового электрода относительно 0,1 н. каломельного электрода, стандартный потенциал которого равен 0,337 В, если в 500 мл раствора содержится 0,025 моль ZnSO<sub>4</sub>.
2. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов, и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором концентрации [Cd<sup>2+</sup>] = 0,8 моль/л, а [Cu<sup>2+</sup>] = 0,01 моль/л. Расчет ЭДС проведите без учета и с учетом активностей ионов.
3. В висмут-медном ГЭ определите катод и анод и суммарную токообразующую реакцию, если концентрации потенциалопределяющих ионов в растворах составляют [Cu<sup>2+</sup>] = 0,01М и [Bi<sup>3+</sup>] = 1 мМ. Рассчитайте ЭДС этого ГЭ.
4. ЭДС гальванической цепи Ag | AgNO<sub>3</sub> || KCl (0,1 н.) | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg равна 0,38 В. Определить концентрацию AgNO<sub>3</sub> в растворе (моль/л).
5. При какой концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?
6. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод - в 0,1 М растворе сульфата никеля.
7. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.
8. ЭДС элемента Pt, H<sub>2</sub> | HCl | AgCl, Ag при 25°C равна 0,322 В. Чему равен рН раствора HCl?

9. Как изменится (увеличится, уменьшится или останется постоянной) масса пластины из кобальта, погруженной в раствор, содержащий соли Fe (II), Mg, Ag (I). Напишите молекулярные уравнения реакций.

### Электролиз расплавов и растворов. Закон Фарадея

1. Навеску сплава массой 0,8456 г растворили и путем электролиза при силе тока 0,200 А за 20,0 мин выделили полностью на катоде кадмий. Вычислить массовую долю (%) кадмия в сплаве.

2. Какое вещество и в каком количестве выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (анод графитовый) в течение 10 минут при силе тока 8А?

3. Какой силы ток надо пропускать через 0,1 н. раствор  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 30 мл раствора, если выход по току составляет 80%?

#### Домашнее задание

1. Рассчитайте, чему равна ЭДС элемента, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрация катиона у анода равна 0,1 моль/л, а у катода – 0,001 моль/л.

2. Исходя из величины стандартных электродных потенциалов и значения энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию  $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$ ?

3. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению  $\text{Al} + \text{Cr}^{3+} = \text{Al}^{3+} + \text{Cr}$ . Напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС этого элемента, если  $[\text{Al}^{3+}] = 0,001$  моль/л, а  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,0001$  моль/л.

4. При какой концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 15 мВ меньше его стандартного потенциала?

5. Сколько времени надо производить электролиз для полного выделения никеля из 50 мл 2%-го раствора  $\text{NiSO}_4$  (плотность раствора 1,01 г/мл) током в 0,3 А и при выходе по току 90 %?

6. Свинец высокой чистоты, применяемый в атомной энергетике, получают электрографинированием. Вычислить массу свинца, выделенную за 1 ч током плотностью  $0,02 \text{ А/см}^2$ . Выход по току 95%. Общая площадь катодов, на которых выделяется свинец, равна  $10 \text{ м}^2$ .

### Мицеллообразование и коагуляция

1. Составить схему строения мицеллы золя гидроксида меди (II) в растворе хлорида меди.

2. Какова формула и схема строения мицеллы, полученной при действии избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $\text{CaCl}_2$ ?

3. Составить из ядра формулу, а потом из формулы мицеллу. Ядро –  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ . В растворе – избыток фосфат-ионов.

4. Напишите формулы мицелл следующих зольей:

а) золя карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ , стабилизированного хлоридом бария;

б) золя сульфида свинца  $\text{PbS}$ , стабилизированного сульфидом натрия;

в) золя бромида серебра  $\text{AgBr}$ , стабилизированного нитратом серебра.

5. Напишите формулу мицеллы сульфата бария, полученного при взаимодействии 25 мл 0,001 н раствора серной кислоты и 35 мл 0,001 н раствора хлорида бария. При написании формулы мицеллы укажите ядро, потенциалопределяющие ионы, противоионы, гранулу, диффузный слой, заряд гранулы.

6. Золя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  получен при добавлении к 0,005 л 0,001 н. раствора  $\text{AlCl}_3$  0,002 л 0,0015 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Напишите формулу мицеллы золя.

7. Какой объем 0,005 М раствора нитрата серебра надо прибавить к 20 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора KI, чтобы получить золь с положительно заряженными гранулами? Записать формулу мицеллы.

8. Золь Ag<sub>2</sub>S получен при добавлении к 0,015 л 0,003 н. раствора Na<sub>2</sub>S 0,035 л 0,0005 н. раствора AgNO<sub>3</sub>. Напишите формулу мицеллы золя. Какой из перечисленных электролитов будет обладать более сильным коагулирующим действием: хлорид калия, сульфат цинка или фосфат калия. Поясните выбор.

#### Домашнее задание

1. Напишите формулы мицелл следующих зольей:

а) золь гидроксида железа Fe(OH)<sub>3</sub>, стабилизированного Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;

б) золь хлорида свинца PbCl<sub>2</sub>, стабилизированного хлоридом калия;

в) золь сульфата бария BaSO<sub>4</sub>, стабилизированного сульфатом калия.

2. К водному раствору Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> медленно прилили раствор соляной кислоты. Образовался коллоидный раствор. Составьте схему строения мицеллы, укажите заряд гранулы и ионы, которые при добавлении в раствор могут вызвать коагуляцию.

3. Напишите формулу мицеллы золя, полученного при смешивании 60 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и 30 см<sup>3</sup> раствора иодида калия KI с молярной концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

4. Золь Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> получен при добавлении к 0,015 л 0,002 н. раствора Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,005 л 0,004 н. раствора MgCl<sub>2</sub>. Укажите формулу мицеллы золя. Какой из перечисленных электролитов будет обладать более сильным коагулирующим действием: хлорид калия, сульфат меди или нитрат алюминия. Поясните выбор.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник физико-химических величин / Сост. Л. Л. Макарова, М. В. Рылкина. – Ижевск: УдГУ, 1996. – 43 с.

2. Кнорре Д. Г. Физическая химия: учеб. для студ. хим. и биол. спец. вузов / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М.: Высш. шк., 1990. – 415 с.

3. Макарова Л. Л. Физическая химия : учеб. пособие / Л. Л. Макарова, Д. А. Вербюк. – Ижевск: Изд-во УдГУ, 2004. – 312 с.

4. Стромберг А. Г. Физическая химия : учеб. для вузов рек. МО РФ / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 2-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2006. – 526 с.

5. Попова А. А. Физическая химия / А. А. Попова. – М.: Лань, 2015. – Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=63591](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=63591)

6. Афанасьев Б. Н. Физическая химия / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. – М.: Лань, 2012. – Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4312](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4312)

7. Дерябин В. А. Физическая химия дисперсных систем / В. А. Дерябин. – М. : Издательство Юрайт, 2018. – Режим доступа : <http://www.biblio-online.ru/book/3CCF11B9-5D0A-46F2-97AC-CF4B2DE5B86B>

8. Акулова Ю. П. Физическая химия. Теория и задачи / Ю. П. Акулова и др. – СПб.: Лань, 2021. – Режим доступа : <https://e.lanbook.com/book/153700>; <https://e.lanbook.com/img/cover/book/153700.jpg>

*Учебное издание*

Дидик Марина Владимировна  
Ризен Юлия Олеговна

**Практикум по физической и коллоидной химии**

Учебно-методическое пособие

*Авторская редакция*  
*Компьютерная верстка: А. Ж. Фаттахова*

Подписано в печать 13.10.2023. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Усл. печ. л. 8,60. Уч.-изд. л. 8,88.  
Тираж 81 экз. Заказ № 1688.

Издательский центр «Удмуртский университет»  
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021  
Тел. : + 7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра «Удмуртский университет»  
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.  
Тел. 68-57-18