

ТЕТРАДЬ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

по физической и коллоидной химии

ЧАСТЬ 1

Ф.И.О. студента _____

№ группы _____

специальность _____

Москва

2024

Утверждено на заседании Учебно-методического совета

Института фармации им. А.П. Нелюбина

26.04.2024г. протокол №7

Составители:

Хачатурян Марина Ашотовна

Слонская Татьяна Кимовна

Плахотная Ольга Николаевна

Жукова Анна Александровна

**Под редакцией заведующего кафедрой
аналитической, физической и коллоидной химии,
профессора, доктора фармацевтических наук
И.И. Краснюка (мл.)**

Компьютерный набор – Жукова А.А.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Рекомендуемая литература	9
Правила техники безопасности	10
ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ	11
ТЕМА 1. Первое начало термодинамики. Некруговые процессы. Закон Гесса, следствия. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа	11
ТЕМА 2. Процессы. II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Критерии возможности протекания процессов. Химический потенциал	22
*Термодинамика химического равновесия	
Уравнение изотермы химической реакции	26
ТЕМА 3. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции (изобары и изохоры Вант-Гоффа)	30
ТЕМА 4. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1. «Основные понятия и законы термодинамики»	34
ТЕМА 5. Фазовые равновесия. Основные понятия. Правило фаз Гиббса. Расчеты по уравнению Клапейрона-Клаузиуса. Диаграмма состояния воды. Диаграммы плавкости с простой эвтектикой	34
*Свойства разбавленных растворов. Коллигативные свойства растворов	40
ТЕМА 6.	
I. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы Р-состав, Т-состав. 1-й закон Коновалова. Перегонка. Ректификация	43
II. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. 2-ой закон Коновалова. Перегонка летучих бинарных систем с азеотропами	48
ТЕМА 7.	
I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью	54
II. Кипение несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром	57
*Закон распределения Нернста. Экстракция	61
ТЕМА 8. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2 «Термодинамика фазовых равновесий»	64

ТЕМА 9.

I. Растворы электролитов. Применение метода активностей к растворам электролитов. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Протолитические буферные системы	65
II. Электропроводность растворов электролитов. Кондуктометрия	70

ТЕМА 10. Термодинамика электродных процессов. Классификация электродов и электрохимических цепей	79
*Потенциометрия. Прямая потенциометрия.	
Потенциометрическое титрование	86

ТЕМА 11. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3. «Основы электрохимии»	91
--	----

ТЕМА 12. Химическая кинетика. Формальная кинетика гомогенных реакций 0, 1, 2 порядков в газовой фазе	92
--	----

ТЕМА 13. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса	100
*Теории химической кинетики	103

ТЕМА 14. Формальная кинетика некоторых сложных реакций. Обратимые, параллельные, последовательные реакции	109
* Цепные, фотохимические, ферментативные реакции	112

ТЕМА 15. Контрольная работа № 4 «Кинетика химических реакций»	116
---	-----

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	117
------------------------	-----

Лабораторный модуль I	
«ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЭКСТРАКЦИЯ»	117

Лабораторная работа I-1 «Изучение химического равновесия на примере реакции: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ »	117
---	-----

Лабораторная работа I-2 «Изучение гетерогенного равновесия на примере определения константы распределения диiodа в системе хлороформ–вода»	122
--	-----

Лабораторный модуль II «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ»	126
---	-----

Лабораторная работа II-1 «Определение величины изотонического коэффициента криометрическим методом»	127
---	-----

Лабораторная работа II-2 «Диаграмма плавления бинарной смеси: аспирин–амидопирин»	130
---	-----

Лабораторный модуль III «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ»	135
--	-----

Лабораторная работа III-1 «Измерение ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби, определение потенциала металлического электрода»	135
Лабораторная работа III-2 «Определение окислительно-восстановительного потенциала системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ »	139
Лабораторный модуль IV «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»	144
Лабораторная работа IV-I «Потенциометрическое определение pH растворов. Свойства буферных растворов»	146
Лабораторная работа IV-2 «Потенциометрическое титрование»	157
Приложение	
• Образцы входных тест-контролей к практическим занятиям по темам 1–12	172
• Образцы входных тест-контролей к семинарам по лабораторным модулям I–IV	176
• Образцы билетов к контрольным работам №№ 1–4	177

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов 1 и 2-го курсов Образовательного департамента Института фармации им. А.П. Нелюбина и Международной школы «Медицина будущего», обучающихся по специальностям 33.05.01 «Фармация», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика», 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика», 19.03.01 «Биотехнология».

Пособие составлено согласно требованиям Федерального Государственного Образовательного Стандарта, соответствует примерным программам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для вышеуказанных специальностей и подготовлено с целью организации и контроля учебной работы студентов по курсу физической и коллоидной химии в часы аудиторных занятий и в часы внеаудиторной подготовки к ним.

Учебные материалы включают задания по каждому разделу дисциплины как для самоподготовки, так и для аудиторной работы.

Задания для самоподготовки составлены на основе лекционного курса, соответствующих разделов рекомендованной учебной литературы, материалов *Учебного пособия для самостоятельной работы студентов и Учебного пособия к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии, часть 1.*

В помощь для самоподготовки к ряду лабораторно-практических занятий даются краткие теоретические введения.

Пособие содержит задачи для самостоятельного решения, образцы вариантов рубежных контрольных работ, входных тест-контролей и вопросов централизованного экзаменационного тестирования.

Готовясь к текущему практическому занятию, студент изучает теоретический материал, ссылки на который указаны в разделе «Учебный материал для решения целевых задач», а затем работает с материалами по текущей теме, письменно отвечая на предложенные ему задания, включая расчетные задачи.

Значительное место отведено материалам лабораторного практикума, который содержит 4 лабораторных модуля, 8 лабораторных работ, включающих 12 лабораторных заданий.

Работа по лабораторному модулю проходит на протяжении трех занятий:

1. *Семинар по теме лабораторного модуля.*
2. *Допуск и выполнение лабораторной работы.*
3. *Защита лабораторного модуля.*

Для оптимизации процесса подготовки студента к лабораторному практикуму использована единая форма протоколов лабораторных работ:

1. *Название лабораторного модуля. Целевые задачи.*

2. *Название лабораторной работы.*
3. *Краткое теоретическое введение (основные законы, формулы, уравнения, относящиеся к данному методу исследования).*
4. *Ответы на вопросы для допуска к выполнению лабораторной работы*
Решение задач для допуска.
5. *Экспериментальная часть:*
 - цель работы;
 - объекты исследования, реактивы;
 - оборудование, схема прибора, установки;
 - условия проведения эксперимента (концентрация растворов, температура, рН раствора и т.д.);
 - таблица для записи результатов измерений, наблюдений, а также справочных данных;
 - расчеты по экспериментальным данным;
 - вывод или заключение о результатах данной работы;
 - решение задач к защите лабораторной работы.

Все записи в лабораторном протоколе должны быть выполнены ручкой, причем экспериментальные данные и наблюдения заносятся в протокол ***по мере выполнения эксперимента***, а теоретические расчеты по соответствующим уравнениям должны быть сделаны и записаны во время домашней подготовки к выполнению лабораторного практикума. Графические зависимости, требуемые условиями выполненного эксперимента, необходимо чертить строго на ***миллиметровой бумаге***, соблюдая общие правила построения графиков ([5], с.6).

При заполнении отдельных граф протоколов лабораторных работ, а также при решении задач необходимые справочные данные можно найти в [5], а также в Кратком справочнике физико-химических величин под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.

Завершив выполнение эксперимента, **студент обязан подписать его результаты у группового преподавателя (при этом делается запись в маршрутном листе) и привести в порядок свое рабочее место.**

Чтобы работа считалась *полностью выполненной*, необходимо сделать расчеты по экспериментальным данным, построить требуемые графики, грамотно сформулировать выводы, включающие решение ряда задач. *В маршрутном листе преподавателем также делается запись.*

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории двух лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

Образцы входных тест-контролей к практическим занятиям и к лабораторному практикуму, образцы контрольных работ **№№ 1–4** приведены в части «**Приложение**» данного пособия.

Подготовка учебно-методических материалов была распределена между авторами следующим образом:

Хачатурян М.А. – **темы:** 1; 7(I,II,*); 9.II; 14; 14*;

Слонская Т.К. – **темы:** 3; 5; 6(I); 10; 13;

Плахотная О.Н. – **темы:** 5; 5*; 9.I; 12;

Жукова А.А. – **темы:** 2; 2*; 6(II); 10*; 13*.

Работая над Пособием, авторы ставили перед собой ряд задач:

- оптимизировать подготовку студентов к практическим занятиям и к лабораторному практикуму за счет развития навыков работы с лекциями, с учебной и справочной литературой
- ориентировать студента на серьезную подготовку и грамотное проведение физико-химического и коллоидно-химического эксперимента, с соблюдением правил работы в химической лаборатории
- сформировать у студента осознанный подход к обработке экспериментальных данных, построению графических зависимостей и расчетов по ним.

Приобретенные практические навыки, безусловно, помогут студентам при изучении последующих базовых химических и специальных дисциплин Учебного плана, при выполнении студенческих НИР, послужат успешному прохождению промежуточных и итоговой аттестаций и, несомненно, будут востребованы в работе по будущей специальности.

Желаем успеха!

Коллектив авторов

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов Ю.Я. Физическая химия: учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
2. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2013
3. Физическая и коллоидная химия: учебник / Под ред. А.П. Беляева. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2012.
4. Харитонов Ю.Я., Хачатурян М.А. Электронная библиотека. Том 13. Физическая и коллоидная химия. – М.: Русский врач, 2005.
5. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов по курсам физической, физической и коллоидной химии / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.Я. Харитоновой. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
6. Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии. Часть 1, часть 2 / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.А. Ершова. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
7. Рабочая тетрадь по общей химии / Под ред. И.И. Краснюка (мл.). – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.

При подготовке пособия были использованы методические разработки к практическим занятиям по курсу физической и коллоидной химии кафедры неорганической, физической и коллоидной химии ММА им. И.М. Сеченова (авторы: Ю.А. Ершов, Т.В. Плетенева, А.М. Кононов, Л.Е. Приезжева, М.А. Хачатурян, Л.В. Иванова, К.М. Салимова, А.С. Тютюнищикова).

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. В химической лаборатории студенты работают в *белом халате*, соблюдают тишину и порядок в лаборатории.
2. Рабочее место не должно быть загромождено лишними вещами, за исключением книг, тетрадей, химической посуды, необходимых для выполнения текущего задания. *Портфели, сумки, прочие предметы должны находиться в специально отведенном для них месте (по указанию преподавателя).*
3. Студенты должны бережно обращаться с аппаратурой, химической посудой и реактивами, за порчу аппаратуры и посуды каждый студент несет личную материальную ответственность.
4. Горящие горелки, а также включенные электроприборы оставлять без надзора **ВОСПРЕЩАЕТСЯ**. Включать в сеть электронагревательные приборы можно только сухими руками и в розетку с соответствующим напряжением. Следует помнить, что ток напряжением 127–220 В **опасен для жизни**.
5. Нельзя засорять раковины бумагой, использованные фильтры бросать только в специальную посуду.
6. Соблюдать **ОСОБУЮ ОСТОРОЖНОСТЬ** при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работать с ними разрешается только под тягой. Если концентрированную кислоту или щелочь требуется наливать в пробирку, необходимо держать ее на расстоянии вытянутой руки от глаз.
7. При разбавлении водой минеральных кислот (серной, соляной и др.), концентрированных растворов едких щелочей, выделяющих при этом тепло, следует приливать их тонкой струей в холодную воду при одновременном помешивании.
8. Нельзя выливать хромовую смесь и растворы концентрированных кислот и щелочей в раковину. Если это необходимо, надо предварительно их нейтрализовать.
9. Работу с огнеопасными веществами, бензином, спиртами производить вдали от пламени.
10. Нельзя пить воду из химической посуды, употребляемой в работе.
11. Нельзя пробовать на вкус и вдыхать химические вещества.
12. Нельзя набирать ядовитые и едкие вещества в пипетку ртом. Для этого использовать пипетку с резиновой грушей.
13. При попадании раствора едких щелочей и кислот на *кожу* необходимо обмыть пораженное место водой, а затем раствором NaHCO_3 , $\omega = 3\%$ (при попадании кислоты) или раствором CH_3COOH , $\omega = 2\%$ (при попадании щелочи).
14. При попадании агрессивных веществ в *глаза* необходимо промыть водой, а затем 3% раствором NaHCO_3 (если кислота), или насыщенным раствором борной кислоты (если щелочь).
15. **По окончании работы студент обязан привести в порядок свое рабочее место.**

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

ТЕМА 1.

**Первое начало термодинамики. Некруговые процессы.
Закон Гесса, следствия. Зависимость тепловых эффектов химических
реакций от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа**

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 1. §§ 1.1–1.4, с. 15–18.
[1], Глава 2. §§ 2.1–2.7, с. 61–86.
[5], с. 9–10.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. физическая химия —
.....
методы физической химии (перечислить).....
.....
- 1.2. идеальный газ (перечислить основные характеристики)
.....
- 1.3. химическая термодинамика.....
.....
- 1.4. термодинамическая система.....
.....
- 1.5. открытая т/д система.....
.....
- 1.6. закрытая т/д система.....
.....
- 1.7. изолированная т/д система.....
.....
- 1.8. равновесное состояние т/д системы.....
.....
- 1.9. функция состояния системы.....
.....
....., *примеры*.....

1.10. термодинамические параметры.....	
<i>примеры.....</i>	
1.11. экстенсивные свойства (параметры).....	
<i>примеры.....</i>	
1.12. интенсивные свойства.....	,
<i>примеры.....</i>	
1.13. термодинамический процесс.....	
1.14. самопроизвольные процессы.....	
1.15. равновесный процесс.....	
1.16. термодинамически обратимый процесс.....	
1.17. адиабатический процесс.....	
1.18. внутренняя энергия системы U,	
1.19. энтальпия системы H.....	
1.20. теплота Q, система знаков.....	
1.21. работа W, система знаков.....	
1.22. первое начало термодинамики (формулировка, математическая запись).....	
1.23. термохимия.....	
1.24. тепловой эффект (ΔH), единицы измерения, условия, соблюдение которых необходимо при использовании данного понятия.....	

1.25. закон Гесса (закон постоянства сумм теплот реакций), формулировка, математическая запись.....

.....
.....

1.26. молярная теплота образования соединения ($\Delta H_{\text{обр.}i}$, $\Delta H_{\text{обр.}j}$), единицы измерения

.....
.....

1.27. молярная теплота сгорания соединения ($\Delta H_{\text{сг.}i}$, $\Delta H_{\text{сг.}j}$), единицы измерения.....

.....
.....
.....

1.28. первое следствие из закона Гесса, математическая запись.....

.....
.....

1.29. второе следствие из закона Гесса, математическая запись.....

.....
.....
.....

1.30. стандартные теплоты образования $\Delta H^0_{\text{обр.}}$ и сгорания $\Delta H^0_{\text{сг.}}$ соединений, единицы измерения.....

.....

1.31. стандартное состояние твердого вещества.....

.....

1.32. стандартное состояние газообразного вещества.....

.....
.....

1.33. термохимическое уравнение.....

.....

1.34. теплоемкость C (удельная, молярная), единицы измерения.....

.....

1.35. средняя теплоемкость C , единицы измерения.....

.....

1.36. истинная молярная теплоемкость C_v ($V=\text{const}$), единицы измерения.....

.....

1.37. истинная молярная теплоемкость C_p ($P=\text{const}$), единицы измерения.....

2. Привести уравнения и формулы для расчета:

2.1. Работы W , теплоты Q , изменения внутренней энергии U в изохорном процессе с идеальным газом.....

2.2. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в изобарном процессе с идеальным газом.....

2.3. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в изотермическом процессе с идеальным газом.....

2.4. Работы, теплоты, изменения внутренней энергии в адиабатном процессе с идеальным газом.....

2.5. Стандартной теплоты реакции с учетом стандартных теплот образования участников химической реакции.....

2.6. Стандартной теплоты реакции с учетом стандартных теплот сгорания участников химической реакции.....

2.7. Теплоты Q_v (или ΔU), поглощенной веществом при нагревании ($V=\text{const}$).....

2.8. Теплоты Q_p (или ΔH), поглощенной веществом при нагревании ($P=\text{const}$).....

3. Записать уравнение Кирхгофа:

3.1. в дифференциальной форме.....
.....,
где.....

• Как рассчитать ΔC_p ; ΔC_v ?.....
.....

3.2. в интегральной форме (неопределенное интегрирование, $\Delta C_p=\text{const}\neq f(T)$).....
.....

3.3. в интегральной форме (определенное интегрирование, $\Delta C_p=\text{const}\neq f(T)$)

а) для интервала температур $\Delta T=T_2 - T_1$,

б) для интервала температур $\Delta T = T - 298$

4. Ответить на вопросы:

4.1. Как следует записать I начало термодинамики для процесса, идущего с выделением теплоты и совершением работы над внешней средой?.....

4.2. Как следует записать I начало термодинамики, если при выделении теплоты над системой совершается работа?.....

4.3. Как следует записать I начало термодинамики для изолированной системы?.....

4.4. В каком из т/д процессов с идеальным газом:

а) $Q = 0$?..... б) $W = 0$?..... в) $\Delta U = 0$?.....

4.5. В каких процессах теплота приобретает свойства функции состояния?.....

4.6. Как рассчитать работу, совершенную в ходе газофазной химической реакции, если известны температура и приращение (или убыль) количества моль газообразных веществ?.....

4.7. Как связаны между собой изобарная и изохорная истинные молярные теплоемкости идеального газа?.....

4.8. Какова связь между тепловым эффектом реакции при постоянном объеме Q_v и тепловым эффектом при постоянном давлении Q_p ?.....

4.9. Зависят ли истинные молярные теплоемкости от температуры? Если зависят, то приведите возможный вариант этой зависимости.....

4.10. Может ли $\Delta C_{p, \text{ рц.}}$ быть: а) больше 0.....? б) меньше 0.....? в) равным 0.....?

4.11. Допускается ли при расчетах $\Delta H_{\text{рц, T}}$ ($T \neq 298$) принимать $\Delta C_{p, \text{ рц, T}}^0$ равным $\Delta C_{p, \text{ рц, 298}}^0$? (выбранный ответ подчеркнуть)

а) да б) нет в) лишено смысла

4.12. В каком случае $\Delta H_{\text{рц, T}}$ не зависит от температуры?.....

5. Начертить графики в предложенной системе координат:

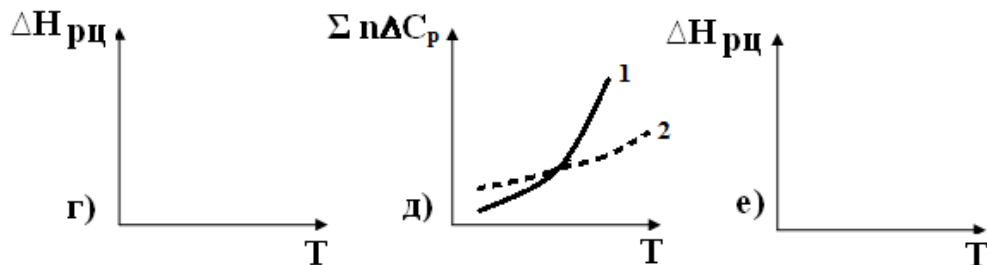
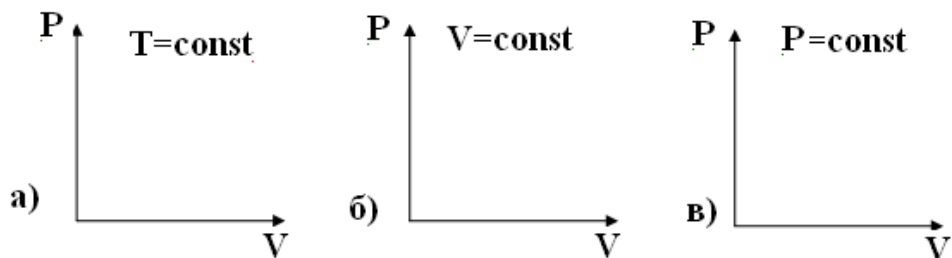
а) $P - V$, $T = \text{const}$; б) $P - V$, $V = \text{const}$; в) $P - V$, $P = \text{const}$.

Оценить по графикам работу в т/д процессах.

г) $\Delta H_{\text{рц.}} - T$ при: 1) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} > 0$; 2) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} < 0$; 3) $\Delta C_{p, \text{ рц.}} = 0$

д) на основе графика $\sum n \Delta C_p - T$ построить график:

е) $\Delta H - T$ (1 – реагенты, 2 – продукты).



6. Выбрать правильный ответ:

6.1. Дано уравнение $\exp(-\frac{\Delta G^0}{RT}) = K$, логарифм натуральный которого:

- а) $RT \ln K = -\Delta G^0$; б) $\lg \Delta G = \frac{K}{RT}$; в) $-\frac{\Delta G}{RT} = K$

6.2. Дана функция G двух переменных T и P : $G(T, P)$

Записать полный дифференциал данной функции:

- а) $dG = \frac{dG}{dT} \cdot dT + \frac{dG}{dP} \cdot dP$; б) $dG = \frac{\partial G}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial G}{\partial P} \cdot dP$; в) $dG = \frac{\delta G}{\delta T} + \frac{\delta G}{\delta P} \cdot dP$.

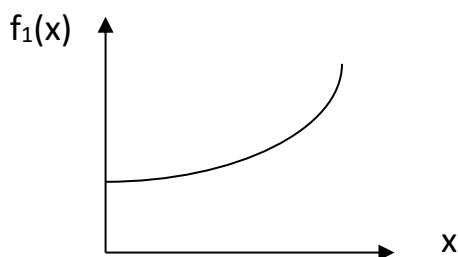
6.3. Дано уравнение $A = K C^{1/n}$

C – переменная, n – целое число, большее единицы, K – const.

Прологарифмировать обе части этого уравнения: а) $\lg A = \lg K \lg C + \frac{1}{n}$;

- б) $\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$; в) $\lg A = \lg K + \lg \frac{1}{n} + \lg C$

6.4. Дан график функции $f_1(x)$.



Убывает или возрастает производная функции x ?

- а) $\frac{df_1(x)}{dx} < 0$; б) $\frac{df_1(x)}{dx} > 0$; в) $\frac{df_1(x)}{dx} = 0$.

6.5. Найти производную сложной функции:

$$\ln(1 + Ax); A = \text{const}$$

а) $\frac{1}{1+Ax}$; б) $(1 + Ax)^2$; в) $\frac{A}{1+Ax}$

6.6. Записать формулу: $\log_C x = \frac{\log_B x}{\log_B C}$ для случая,

когда $C = e$ (e – основание системы натуральных логарифмов), $B = 10$

а) $\ln x = \frac{\lg x}{\lg e}$; б) $\ln x = \frac{\lg x}{\ln 10}$; в) $\ln x = \lg x$.

6.7. Открытой называется такая система, для которой:

а) $\Delta m = 0, \Delta U = 0$; б) $\Delta m \neq 0, \Delta U \neq 0$; в) $\Delta m = 0, \Delta U \neq 0$; г) $\Delta m \neq 0, \Delta U = 0$.

6.8. В соответствии с I началом термодинамики для изохорного процесса справедливо выражение:

а) $\Delta U = Q_V$; б) $Q_T = -W_T$; в) $W_T = RT \ln P_1/P_2$; г) $\Delta U = W$.

6.9. Равновесное состояние – это состояние, при котором:

- а) в системе отсутствуют потоки вещества и энергии, все свойства системы не меняются во времени;
- б) имеются потоки вещества и энергии;
- в) все свойства системы меняются во времени;
- г) система переходит из одного стационарного состояния в другое.

6.10. Энтальпией называется функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой:

- а) в изобарном процессе; б) в изохорном процессе;
- в) в адиабатическом процессе; г) в изотермическом процессе.

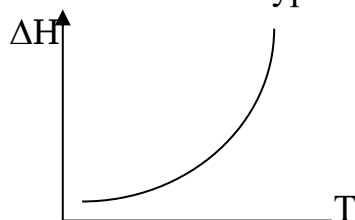
6.11. Для процесса превращения глюкозы в лактат:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{лактат}$ закон Гесса следует записать так:

$$\Delta H_1 \quad \Delta H_2 \quad \Delta H_n$$

- а) $\Delta H_{\text{обр. (глюкозы)}} - \Delta H_{\text{обр. (лактат)}} = \Delta H_{\text{рц}}$; б) $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n = \Delta H_{\text{рц}}$;
- в) $\Delta H_{\text{сг. (лактат)}} - \Delta H_{\text{сг. (глюкозы)}} = \Delta H_{\text{рц}}$.

6.12. В соответствии с уравнением Кирхгофа и на основании графика можно



утверждать, что для исследуемой реакции изменение теплоемкости:

- а) $\Delta C_p < 0$ б) $\Delta C_p > 0$
- в) $\Delta C_p = 0$ г) $\Delta C_p \rightarrow \infty$

7. Решить задачи.

7.1. Какова связь между тепловым эффектом реакции при постоянном объеме (Q_v) и тепловым эффектом при постоянном давлении (Q_p) для реакции:



7.2. При температуре 298 К идеальный газ обратимо и изотермически расширяется от 1,5 л до 10 л, при этом поглощается 9620 Дж.

Какое количество моль газа участвует в этом процессе?

см. образец решения, пример [1], с. 76

7.3. Теплота испарения метилового спирта при температуре его кипения (64,7°C) и давлении 101,3 кПа равна 29,7 кДж/моль. Определить изменение внутренней энергии при испарении спирта, считая его пары идеальным газом. Объемом жидкости пренебречь

см. образец решения, пример [1], с. 75

7.4. Стандартная теплота образования жидкого нитробензола при 298 К равна 11,3 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.....

7.5. Определить теплоту реакции изомеризации: глюкоза $\rightarrow$ фруктоза, если теплота сгорания фруктозы равна -15795 Дж/г, а глюкозы – -2820 кДж/моль?.....

7.6. Теплота растворения безводного меди сульфата равна – 66,11 кДж/моль, а его кристаллогидрата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 11,51 кДж/моль. Определить теплоту реакции гидратации безводной соли.

см. образец решения, пример 15, [7], с. 31

7.7. Рассчитать стандартное значение энергии Гиббса реакции гидратации этилена: $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ж}}$ при 25°C, используя справочные данные. Оценить роль энтальпийного и энтропийного факторов для этого процесса.

см. образец решения, пример 17, [7], с. 33

.....

7.8. Как изменится тепловой эффект реакции с повышением температуры от T_1 до T_2 , если теплоемкость исходных веществ $\sum \nu_i C_{p,i} = 21$ Дж/моль•К, а теплоемкость продуктов $\sum \nu_j C_{p,j} = 12,5$ Дж/моль•К в заданном интервале температур?.....

7.9. Пользуясь справочными данными, определить теплоту реакции:

$3C_2H_2 = C_6H_{6,g}$ при температуре 798 К. Принять, что теплоемкости веществ в интервале температур 298 – 798 К постоянны и равны $C_{p, 298}$.

Справочные данные:

Вещество	$\Delta H_{сг.,298}$, кДж/моль	$C_{p, 298}$, Дж/моль К
$C_2H_{2,g}$	-1300	43,9
$C_6H_{6,g}$	-3302	81,7

см. образец решения, пример 1, [5], с. 9

.....

 • **Разберите (серьезно и внимательно!)** решение примера [1], с. 84 – типовая экзаменационная задача по теме текущего занятия «Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры»

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Основные понятия.

Понятия, определения, формулировки: т/д. система, классификация, 1-е начало термодинамики, математическая запись, функция состояния, примеры, функция процесса, примеры, тепловой эффект реакции (изменение энтальпии системы ΔH или энтальпия реакции $\Delta H_{рц.}$), закон Гесса, математическая запись, следствия из закона Гесса, математическая запись, расчеты $\Delta H^0_{рц.}$ **обсуждены ранее** в лекционном курсе по химии биогенных элементов, практическом занятии и в Рабочей тетради *по общей химии*. К ним следует обращаться по ходу решения заданий практического занятия по курсу физической и коллоидной химии

• **Обсудить понятия:** равновесное состояние системы, параметры состояния-интенсивные, экстенсивные, примеры.

2. Тестовые задания.

3. Некруговые процессы в закрытых системах для идеальных газов

Расчет ΔU , Q , W в различных т/д процессах

• Записать I начало термодинамики для **изохорного** процесса, предложить формулировку. Является ли теплота изохорного процесса функцией состояния или функцией процесса?

Вопрос 1. Тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии. Выбрать условия, при которых это возможно:

а) $T = \text{const}$; б) $T, P = \text{const}$; в) $V = \text{const}$; г) $V, T = \text{const}$; д) $P = \text{const}$

Задача 1. Теплота реакции синтеза газообразного хлороформа

$\text{CH}_4, \text{г} + 3\text{Cl}_2, \text{г} = \text{CHCl}_3, \text{г} + 3\text{HCl}, \text{г}$ равна -276 кДж. Чему равно изменение внутренней энергии?

• Записать I начало термодинамики для **изотермического** процесса, предложить формулировку.

Задача 2. Рассчитать работу, совершенную 1 кмоль идеального газа при изотермическом расширении от 10 до 100 л и температуре 1000 К. Определить теплоту, поглощенную в этом процессе. Является ли работа функцией состояния или функцией процесса?

• Записать I начало термодинамики для **изобарного** процесса, предложить формулировку. Является ли теплота изобарного процесса функцией состояния или функцией процесса?

Задача 3. В каком из следующих процессов работа расширения наибольшая?

а) два моль водорода расширяются изобарически (101,3 кПа) при нагревании от 300 до 1300 К

б) один моль водорода расширяется изотермически при температуре 1000 К от 10 м^3 до 100 м^3

• Записать I начало термодинамики для **адиабатического** процесса, предложить формулировку. Является ли работа процесса функцией состояния системы или функцией процесса?

Задача 4. Рассчитать изменение внутренней энергии в процессе окисления газообразного ацетальдегида дикислородом в газообразную уксусную кислоту при нормальном давлении и температуре 500К, если при этом выделяется 268 кДж теплоты на 1 моль образующейся кислоты.

4. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.

• **Обсудить понятия:** теплоемкость, средняя, истинная, молярная C_p , C_p^0 , C_v , C_v^0 , единицы измерения.

Вопрос 2. Как связаны между собой C_p и C_v для одного моль идеального газа?

Вопрос 3. $W = P \cdot \Delta V = \Delta nRT$, $\Delta n = \sum n_{j,\text{газ.}} - \sum n_{i,\text{газ.}}$

Как связаны между собой Q_p и Q_v ? ΔH и ΔU ?

- Оценить теплоту, поглощенную в процессе нагревания 2 моль аммиака от 280 К до 380 К: **а)** при $P = \text{const}$, $C_p = 33,7$ Дж/моль К, **б)** при $V = \text{const}$

Вопрос 4. Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Каким уравнением нужно воспользоваться, чтобы оценить это влияние? Дифференциальная форма уравнения? Интегральная форма? Какие физико-химические характеристики участников реакции влияют на величину и знак температурного коэффициента энтальпии реакции?

- Как рассчитать ΔC_p^0 ?

Разобрать графическую иллюстрацию уравнения Кирхгофа в координатах: $\Delta H_{\text{рц.}} = f(T)$ при $\Delta C_p \neq f(T)$.

- **Рекомендовать студентам** разобрать решение примера [1], с. 84, как иллюстрацию учета влияния температуры на ΔC_p химической реакции.

Задача 5. Рассчитать теплоту реакции получения газообразного хлороформа $\text{CH}_{4,\text{г}} + 3 \text{Cl}_{2,\text{г}} = \text{CHCl}_{3,\text{г}} + 3 \text{HCl}_{\text{г}}$ при температуре 600 К и давлении 101,3 кПа. Теплоемкости веществ C_p^0 ,₆₀₀ принять равными C_p^0 ,₂₉₈

Задача 6. Пользуясь справочными данными, рассчитать тепловой эффект ($\Delta H_{\text{рц.},798}$) реакции: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} = 4\text{HCl}_{\text{г}} + \text{O}_2$, протекающей при 798 К и давлении 101,3 кПа. Теплоемкости веществ C_p^0 ,₇₉₈ принять равными C_p^0 ,₂₉₈.

- **Обсудить** ряд заданий централизованного тестирования по теме данного практического занятия

1. Как соотносятся величины ΔH и ΔU для следующей химической реакции: $4\text{NO}_{\text{г}} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = 4 \text{NH}_3_{\text{г}} + 5\text{O}_{2\text{г}}$

а) $\Delta H > \Delta U$ **б)** $\Delta H < \Delta U$ **в)** $\Delta H = \Delta U$

2. Если реакция протекает при постоянном давлении, то:

а) $\Delta H = (C_p + C_v) \Delta T$; **б)** $\Delta H = Q_v$; **в)** $\Delta H = C_v \Delta T$; **г)** $\Delta H = C_p \Delta T$

3. В каком случае правильно рассчитана стандартная энтальпия образования СО из простых веществ:

I. $\text{CO}_{\text{г}} + 0,5\text{O}_{2,\text{г}} = \text{CO}_{2,\text{г}}$; ΔH^0_1

II. $\text{C}_{\text{(ГРАФИТ)}} + \text{O}_{2,\text{г}} = \text{CO}_{2,\text{г}}$; ΔH^0_2

а) $\Delta H^0_1 - \Delta H^0_2$, **б)** $\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1$, **в)** $\Delta H^0_1 + \Delta H^0_2$.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 1–9, с. 19.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 2**.

ТЕМА 2.

**Процессы. II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса.
Энергия Гельмгольца. Критерии возможности протекания процессов.
Химический потенциал**

***Термодинамика химического равновесия.**

Уравнение изотермы химической реакции

**Процессы. II начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса.
Энергия Гельмгольца. Критерии возможности протекания процессов.
Химический потенциал**

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 3. с. 87–11.

3. [5], с. 11, 14, 15.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. процесс.....

.....

1.2. самопроизвольный (естественный) процесс.....

.....

.....

1.3. несамопроизвольный процесс.....

.....

1.4. равновесный процесс.....

.....

.....

1.5. неравновесный процесс.....

.....

1.6. термодинамически обратимый процесс.....

.....

.....

.....

1.7. термодинамически необратимый процесс.....

.....

.....

1.8. стационарный процесс.....

.....

.....

1.9. характеристические функции.....

.....

.....

к характеристическим функциям относятся:.....

.....
.....
.....

1.10. парциальная мольная величина.....

.....
.....

1.11. химический потенциал.....

.....
.....

2. Записать:

2.1. формулировки II начала термодинамики.....

.....
.....
.....
.....
.....
.....

2.2. энтропийную формулировку II начала термодинамики.....

а) для обратимого процесса.....

.....

б) для необратимого процесса.....

.....

2.3. формулировку и математическую запись III начала термодинамики.....

.....
.....

2.4. определение энтропии

по Клаузиусу

.....

по Больцману

.....

2.5. определение термодинамического цикла.....

.....
.....

2.6. определение замкнутого (кругового) процесса.....

.....
.....

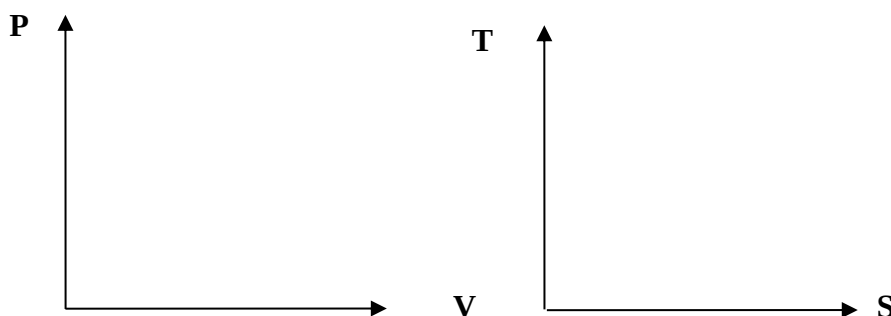
2.7. связанная энергия – это

.....

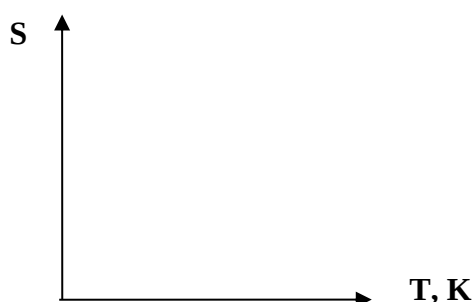
- 2.8. энергия Гельмгольца – это.....
.....
- 2.9. энергия Гиббса – это.....
.....
- 2.10. термодинамические условия самопроизвольного протекания процесса
в изолированной системе:
в закрытой системе:
а) $V = \text{const}$, $T = \text{const}$
б) $P = \text{const}$, $T = \text{const}$
- 2.11. условия выбора стандартного состояния вещества.....
.....
- 2.12. уравнения Гиббса–Гельмгольца.....
.....
.....
- 3. Привести уравнения для расчета:**
- 3.1. коэффициента полезного действия тепловой машины в цикле Карно.....
.....
- 3.2. стандартного изменения энтропии химической реакции.....
.....
- 3.3. изменения энтропии в закрытой системе при фазовом переходе.....
.....
- 3.4. изменения энтропии при нагревании вещества от температуры T_1
до температуры T_2
.....
- 3.5. изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) 1 моля
идеального газа.....
.....
- 3.6. изменения энтропии при смешении химически не взаимодействующих
идеальных газов.....
.....
- 3.7. химического потенциала идеального газа.....
.....
- 3.8. химического потенциала реального газа.....
.....
- 3.9. химического потенциала идеального раствора.....
.....
- 3.10. химического потенциала реального раствора.....
.....

4. Начертить графики в предложенной системе координат:

а) цикла Карно



б) изменение энтропии при нагревании вещества от $T = 0$ К до T ($T > T_{\text{кип.в-ва}}$).



5. Выбрать правильный ответ:

5.1. Какие термодинамические характеристики из перечисленных ниже являются функциями состояния:

а) энтальпия б) энергия Гиббса в) теплота г) работа д) энтропия.

5.2. Изменение энтропии при фазовом переходе описывается формулой:

а) $\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$

б) $\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i$

в) $\Delta S = \sum n \Delta S_{\text{пр}} - \sum n \Delta S_{\text{исх}}$

г) $\Delta S = -R \ln P_2 / P_1$

5.3. Энтропия микрокристалла равна 0 Дж/моль·К, при этом число микросостояний (ω) в термодинамической системе равно:

а) 1

б) 0

в) e

г) 10^e

5.4. Вычислить энтропию плавления $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр.}}$, если при $T_{\text{пл}} = 273$ К теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 6,02$ кДж/моль

а) 22,0 кДж/моль·К

б) 22,0 Дж/моль·К

в) 92,4 Дж/моль·К

г) 5,13 Кал/г·К

5.5. В изохорно-изотермическом обратимом процессе изменение энергии Гельмгольца системы:

а) $-\Delta A > W'_{\text{макс}}$

б) $-\Delta A < W'_{\text{макс}}$

в) $\Delta A > W'_{\text{макс}}$

г) $-\Delta A = W'_{\text{макс}}$

6. Решить задачи.

6.1. Найти изменение энтропии (Дж/К) при нагревании 1 моль пара H_2O при постоянном давлении от 100°C до 150°C , если удельная теплоемкость пара равна $1,99 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$

.....
.....
.....

6.2. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса реакции

$\text{C}_2\text{H}_{4,\text{г}} + 3 \text{O}_{2,\text{г}} = 2 \text{CO}_{2,\text{г}} + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ при 25°C по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий реагентов, а также по стандартным энергиям Гиббса образования веществ, используя табличные данные.

.....
.....
.....
.....
.....
.....

6.3. Найти изменение энтропии при превращении 1 г жидкой воды ($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) в пар ($t = 150^\circ\text{C}$, $P = 10,13 \text{ кПа}$), используя справочные данные. Считать $C_{\text{p,г}} = C_{\text{p,ж}}^0$, $\Delta H \neq \Delta H(T)$.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

6.4. Рассчитать изменение энтропии при смешении 2,3 г этилового спирта при 70°C с 5,8 г этого спирта при -110°C . Теплоемкость спирта принять постоянной и равной $111,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Изменением объема в процессе смешения пренебречь.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ТЕМА 2.*Термодинамика химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 5. §§ 5.1–5.6, с. 124–150.
3. [5], 11–15.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать:

1.1. состояние химического равновесия характеризуется.....

.....
.....
.....

1.2. принцип Ле Шателье.....

.....
.....
.....

1.3. условия химического равновесия для случаев:

а) $P, T = \text{const}$ б) $V, T = \text{const}$

в) $P, S = \text{const}$ г) $V, S = \text{const}$

д) $V, U = \text{const}$

1.4. ЗДМ для реакции $aA + bB = cC + dD$

для реальных растворов.....

для разбавленных растворов.....

для реальных газов.....

для идеальных газов.....

1.5. уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)

.....
.....
.....

2. Ответить на вопросы и выполнить задания

2.1. На примере гомогенной химической реакции $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ вывести ЗДМ для химического равновесия с помощью химических потенциалов участников реакции (см. [1], с. 134).

.....
.....
.....
.....
.....
.....

2.2. Показать связь между константами химического равновесия K_p и K_c для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

.....
.....
.....

2.3. Указать направление протекания процесса и знак изменения энергии Гиббса при следующих условиях:

$P_C < K_C$

$P_C > K_C$

$P_C = K_C$

2.4. Как рассчитать константу равновесия реакции, зная стандартное изменение энергии Гиббса реакции?.....

.....

3. Выбрать правильный ответ:

3.1. Уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

а) $\Delta G_{pц} = -RT \ln \frac{K_a}{P_a}$; б) $\Delta G_{pц} > 0$; в) $\Delta G_{pц} = RT \ln K_a/P_a$; г) $\Delta G_{pц} = RT \ln P_a$

3.2. Химический потенциал i -го компонента реального раствора:

а) $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i$ б) $\mu_{i,ж} = \mu_i^0(P) + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$

в) $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i$ г) $\mu_{i,ж} = \mu_{i,ж}^0(T, P) + RT \ln a_i$

3.3. Если $\mu_i = 0$, то стандартный химический потенциал i -го компонента предельно разбавленного раствора равен:

а) $\mu_i^0 = -RT \ln a_i$ б) $\mu_i^0 = RT \ln a_i$ в) $\mu_i^0 = -RT \ln C_i$ г) $\mu_i^0 = RT \ln C_i$

4. Решить задачи.

4.1. Константа равновесия реакции: $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ при стандартной температуре равна 0,1 кПа. В каком направлении идет реакция при следующих парциальных давлениях: этилена – 2 кПа, водорода – 4 кПа, этана – 6 кПа?

.....
.....
.....
.....
.....

4.2. Рассчитать константу равновесия реакции $2Ag_{(тв)} + \frac{1}{2} O_2 = Ag_2O_{(тв)}$ при 298 К, если давление диссоциации Ag_2O при этой температуре равно $5 \cdot 10^{-9}$ Па.

.....
.....
.....

4.3. Возможно ли разложение марганец карбоната при 298 К $MnCO_3 = MnO + CO_2$, если $P(CO_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ атм?

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

- Понятия: химическая и термодинамическая обратимость процесса, их различие
- Энтропия как критерий самопроизвольного протекания процесса, как критерий равновесия в изолированных системах. Расчет $\Delta S_{\text{проц.}}$, $S^0_{298}(X)$
- Формулировки II и III начала термодинамики, их обсуждение

Задача 1. Определите направление самопроизвольного протекания процесса при стандартных состояниях веществ: $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{газ})$

а) в изолированной системе

б) в закрытой системе. Оцените температуру, при которой в системе наступит равновесие.

Задача 2. Рассчитайте стандартное значение энтропии воды S^0_{298} , Дж/(моль•К), используя данные ([8], с.54) по средней молярной изобарной теплоемкости воды $\overline{c_p}$, Дж/(моль•К). $\Delta H_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,02$ кДж/моль.

Сравните рассчитанную величину стандартной энтропии воды со справочной $S^0_{298} = 70,0$ Дж/(моль•К). Объясните причину расхождений.

Интервал температур $T_1 - T_2$	$\overline{c_p}$, Дж/(моль•К)	$S(\text{H}_2\text{O})_{T_2} = S(\text{H}_2\text{O})_{T_1} + \overline{c_p} \ln(T_2/T_1)$
1–15	0,5	$S(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}})_{15} = 0 + \overline{c_p} \ln(15/1) = 1,35$
15–30	3	$S(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}})_{30} = 1,35 + \overline{c_p} \ln(30/15) = 3,43$
30–50	6	
50–100	11	
100–200	20	
200–273	33	
273–298	75	

Задача 3. Определите направление самопроизвольного протекания процесса при стандартных состояниях веществ:

$\text{Zn}_{(\text{тв})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{р-р})} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{р-р})} + \text{Cu}_{(\text{тв})}$ для: **а)** изолированной и **б)** закрытой систем.

Оцените максимальную полезную работу, которую можно получить за счет этой реакции.

Задача 4. Для изучения равновесия гомогенной химической реакции приготовили смесь: 3 мл 0,005 моль/л раствора KI и 4,5 мл 0,005 моль/л раствора железа хлорида (III). После окончания реакции равновесная концентрация диiodа в смеси оказалась равной 0,0009 моль/л. Требуется:

- рассчитать выход диiodа (%) от максимально возможного;
- рассчитать численное значение концентрационной константы равновесия K_c ;
- рассчитать численное значение термодинамической константы K_a . Объяснить вероятные причины расхождения K_a и K_c .

Дополнительно разберите следующие вопросы.

В каком направлении сместится равновесие при:

- а) прибавлении в систему железа (II) сульфата;
- б) прибавлении диiodа;
- в) разбавлении раствора водой в 2–3 раза;
- г) повышении температуры системы;
- д) прибавлении в систему катализатора.

Изменяется ли при этих воздействиях на систему численное значение константы равновесия? От каких факторов зависит численное значение константы равновесия?

Задача 5. В каком направлении протекает процесс $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ при концентрациях всех реагентов по 0,001 моль/л, если константа равновесия равна $1 \cdot 10^5$ л/моль?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

- 1. Решить задачи [5], №№ 19, 21, 25, 27, 32, 36, 40, 42, 44, с. 19.
- 2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 3.**

ТЕМА 3.

Зависимость константы химического равновесия от температуры.

**Уравнения изобары и изохоры химической реакции
(изобары и изохоры Вант-Гоффа)**

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

- 1. Лекции по теме занятия.
- 2. [1], Глава 1. §§ 5.7–5.10, с. 150–161.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать следующие уравнения:

1.1. изобары Вант-Гоффа (дифференциальная форма):

.....,
где

1.2. изохоры Вант-Гоффа (дифференциальная форма):.....

.....,
где

1.3. изобары Вант-Гоффа в интегральной форме (неопределенное интегрирование):

.....

• Учитывается ли влияние температуры на ΔH реакции?.....

1.4. изобары Вант-Гоффа в интегральной форме (определенное интегрирование):.....

• Учитывается ли влияние температуры на ΔH реакции?.....

2. Ответить на вопросы:

2.1. Согласно принципу Ле Шателье в каком направлении смещается равновесие в реакции:

а) с ростом температуры?.....

б) с понижением температуры?.....

2.2. Какое уравнение определяет зависимость константы химического равновесия от температуры?.....

2.3. Как изменяется $K_{\text{равн}}$ экзотермической реакции с ростом температуры в соответствии с уравнением изобары химической реакции?

2.4. При каких условиях протекания химической реакции используют уравнение изохоры химической реакции?.....

2.5. Как графически можно определить средний тепловой эффект химической реакции?



2.6. При точных расчетах температурной зависимости $K_{\text{равн}}$ следует учитывать температурную зависимость:

$\Delta H_{\text{рц.}} = f(T)$:.....

$\Delta C_p(i,j)_{\text{рц.}} = f(T)$:.....

3. Выбрать правильные ответы:

3.1. Из уравнения изобары химической реакции следует, что если $\Delta H_{p,T} > 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) растёт; в) не изменяется.

3.2. В соответствии с уравнением изобары химической реакции если $\Delta H_{p,T} < 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется.

3.3. В соответствии с уравнением изобары химической реакции если $\Delta H_{p,T} = 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) увеличивается; б) уменьшается; в) остаётся постоянной.

3.4. Из уравнения изобары химической реакции следует, что в экзотермическом процессе с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) остаётся постоянной.

3.5. Уравнение изобары химической реакции демонстрирует зависимость константы равновесия от:

- а) изменения энергии Гиббса; б) теплоты процесса;
в) давления в системе; г) температуры.

4. Решить задачи.

4.1. Используя справочные данные, для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ определить значение температурного коэффициента константы равновесия

$\frac{d \ln K_p}{dT}$ при 298 К.....

.....
.....
.....

4.2. о-Толуидиновая кислота в бензольном растворе ассоциирует в димер. Определить тепловой эффект реакции образования димера, если при 32,6°C $K_p = 3,38 \cdot 10^{-3}$, а при 56,5°C $K_p = 9,27 \cdot 10^{-3}$. Определить константу равновесия реакции образования димера при 43,4°C.

см. образец решения, пример 10, [5], с. 15

.....
.....
.....
.....
.....

4.3. Зависимость константы равновесия реакции $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$ от температуры в некотором интервале температур может быть выражена уравнением: $\lg K_p = -6007/T + 5,407$. Определить $\Delta H_{p, \text{рц}}$ в этом интервале температур.

см. образец решения пример 11, [5], с. 15

.....
.....
.....
.....

- **Разберите (серьезно и внимательно!)** решение примера 12 [5], с.16 – типовая экзаменационная задача по теме текущего занятия «Зависимость константы химического равновесия от температуры»

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Решить задачу.

Задача 1. Константа равновесия реакции: $2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}_{2(\text{aq})}$ при температуре 298 К равна $1,2 \cdot 10^5$ л/моль, энтальпия реакции $\Delta H_{\text{рц.}} = 89$ кДж. Рассчитать значение константы равновесия при температуре 291 К.

Задача 2. При температуре 369 К парциальное давление аммиака над твердыми компонентами в системе: $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_{3(\text{тв.})} \leftrightarrow \text{LiCl}_{(\text{тв.})} + \text{NH}_{3(\text{газ})}$ равно 49 кПа, а при температуре 382 К – 86 кПа. Найти теплоту процесса разложения твёрдого аммиаката лития хлорида на твёрдый хлорид лития и газообразный аммиак. Рассчитать парциальное давление аммиака над твердыми компонентами в указанной системе при температуре 392 К.

Задача 3. (для сильных студенческих групп)

Теплота гидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$ равна -106,7 кДж/моль, а давление пара над системой

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} \leftrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при 30°C равно 1,43 кПа. Определить константу равновесия при 20°C.

Задача 4.

Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при 893 К $K_p = 7,1 \cdot 10^{-16}$ Па⁻², а при 973 К $K_p = 2,1 \cdot 10^{-16}$ Па⁻². Определить теплоту реакции в данном температурном интервале и вычислить константу равновесия при 933 К.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 36, 37, 46–49, 53, с. 23.
2. Подготовиться к контрольной работе № 1. «Основные понятия и законы термодинамики» (ТЕМА 4).

ТЕМА 4.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1.

«Основные понятия и законы термодинамики»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМАМ 1-3.**
2. [1] Главы 2, 3, 5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 1.
[5] с. 25–26.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 1.
[5] с. 19–24. **Образцы решений: [5] с. 9–16.**
5. Проработать *образец варианта контрольной работы № 1* (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 5.**

ТЕМА 5.

Фазовые равновесия. Основные понятия. Правило фаз Гиббса.

Расчеты по уравнению Клапейрона–Клаузиуса.

Диаграмма состояния воды. Диаграммы плавкости с простой эвтектикой
***Свойства разбавленных растворов. Коллигативные свойства растворов**

Фазовые равновесия. Основные понятия. Правило фаз Гиббса. Расчеты по уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Диаграмма состояния воды.

Диаграммы плавкости с простой эвтектикой

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 7. §§ 7.1–7.4; с. 203–208.
[1], Глава 7. §§ 7.5, 7.6; глава 8, с. 209–226.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. фаза.....
.....
- 1.2. гомогенная система.....
.....
- Примеры
- 1.3. гетерогенная система.....
.....
- Примеры
- 1.4. составляющее вещество системы.....
.....
- 1.5. независимые составляющие вещества – компоненты системы.....
.....
.....
- 1.6. термодинамические степени свободы системы.....
.....
.....
- 1.7. фазовое равновесие.....
.....
.....
- 1.8. диаграмма состояния
- 1.9. фигуративная точка
- 1.10. тройная точка воды.....
.....
- 1.11. изоморфно кристаллизующиеся вещества.....
.....
- 1.12. неизоморфно кристаллизующиеся вещества
- 1.13. диаграмма плавкости
- 1.14. нода (коннода)
- 1.15. эвтектическая смесь.....
.....
- 1.16. термический анализ
- 1.17. правило рычага.....
.....

1.18. конгруэнтное плавление.....

2. Записать:

2.1. условия фазового равновесия.....

2.2. правило фаз Гиббса (формулировка, математическая запись).....

•Применимо ли правило фаз Гиббса для гетерогенной системы пар–жидкость, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия?.....

2.3. дифференциальную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса.....

2.4. дифференциальную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса для процессов парообразования и возгонки

2.5. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (неопределенное интегрирование).....

2.7. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (определенное интегрирование) при $\Delta H \neq f(T)$

2.8. интегральную форму уравнения Клапейрона–Клаузиуса (определенное интегрирование) при $\Delta H = f(T)$

2.9. Отношение dP/dT равно при:

а) испарении

б) возгонке.....,

в) плавлении воды

3. Ответить на вопросы:

3.1. Что такое фазовые переходы?.....

3.1.1. Что такое фазовые переходы первого рода?

Примеры.....

3.1.2. Что такое фазовые переходы второго рода?

Примеры.....

4. Начертить графики в предложенной системе координат:

а) $P - T$ (диаграмма состояния воды); б) $\ln P - 1/T$; в) $T_{пл.} - \text{состав}$ (диаграмма плавкости неизоморфно кристаллизующихся веществ)

а) диаграмма состояния воды

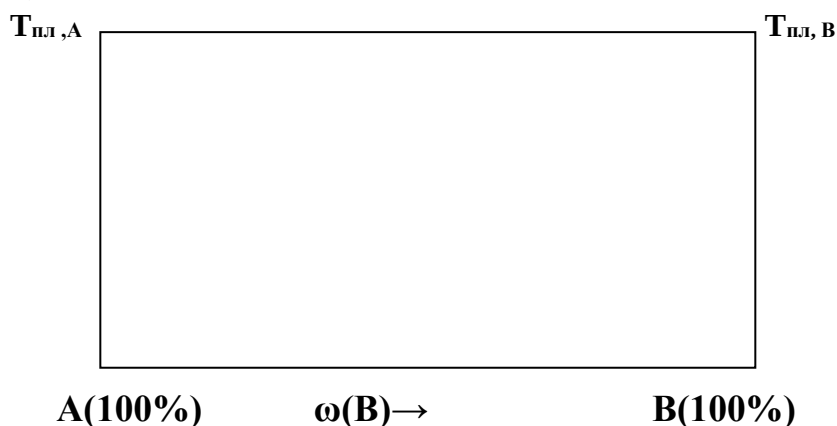


На диаграмме укажите: **а)** фазовые равновесия, которые соответствуют представленным кривым, **б)** фигуративные точки, в которых число степеней свободы равно 0, 1, 2.

б) $\ln P$ от $1/T$. Какие величины можно найти по данному графику?



в) $T_{пл}$ -состав (диаграмма плавкости для неизоморфно кристаллизующихся веществ)



Указать на диаграмме линии ликвидуса, солидуса, эвтектику, область существования жидкого расплава, область существования кристаллов каждого из компонентов и расплава.

5. Выбрать правильный вариант ответа.

5.1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина и амидопирина с кусочками льда и парами воды над раствором (принять $n = 2$)

- а)** 0 **б)** 1 **в)** 2 **г)** 3

5.2. С ростом давления температура замерзания воды:

- а)** растет; **б)** падает; **в)** остается постоянной

5.3. Число степеней свободы на кривой **ж ↔ пар** фазовой диаграммы воды равно:

- а)** 3; **б)** 2; **в)** 1; **г)** 0

5.4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса позволяет определить, как надо изменить давление при изменении температуры, чтобы сохранить равенство:

- а) энтропий $S_{(ж)} = S_{(п)}$ б) температур $T_{(ж)} = T_{(п)}$
в) энтальпий $H_{(ж)} = H_{(п)}$ г) химических потенциалов $\mu_{(ж)} = \mu_{(п)}$

5.5. По уравнению Клапейрона–Клаузиуса можно оценить, как при фазовом превращении с изменением температуры изменяется:

- а) энтальпия фазового перехода б) энтропия фазового перехода
в) химический потенциал г) давление

5.6. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса теплота фазового перехода может быть найдена по тангенсу угла наклона экспериментальной прямой в координатах:

- а) $\lg P - 1/T$ б) $\Delta H_{фп} - 1/T$ в) $\Delta S_{фп} - 1/T$ г) $\mu_{пар} - \mu_{ж}$

5.7. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса для процессов возгонки dP/dT принимает значения:

- а) только положительные б) только отрицательные
в) ноль г) больше или меньше нуля

6. Решить задачи.

6.1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина над порошком аспирина и пары воды над раствором (принять $n = 2$).....

6.2. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой раствор аспирина и амидопирина над порошком аспирина с кусочками льда и парами воды над раствором (принять $n = 2$).....

6.3. Давление пара теллура при 671°C и 578°C соответственно равно 18,85 Па и 4,46 Па. Определить среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.....

6.4. Температура кипения бутанола под давлением 1013 гПа равна 117,8°C, теплота испарения 591,2 кДж/кг. Определить температуру кипения бутанола при давлении 1000 гПа (1 гПа = $1 \cdot 10^2$ Па).....

6.5. Давление пара четыреххлористого углерода 82,8 кПа при 70°C, теплота испарения 1 кмоль CCl_4 составляет 30781 кДж/кмоль. Рассчитать нормальную температуру кипения.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Задание 1. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии:

а) в однокомпонентных системах.....

б) в двухкомпонентных (бинарных) системах.....

Задание 2. Определить число степеней свободы для следующих систем:

а) $S_{\text{ромбическая}} \Leftrightarrow S_{\text{моноклинная}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}$

б) $S_{\text{ж}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}$

в) $S_{\text{ромбическая}} \Leftrightarrow S_{\text{моноклиная}} \Leftrightarrow S_{\text{ж}}$

г) $S_{\text{ромбическая}}$

Задание 3. Ответить на вопрос: возможно ли следующее равновесие фаз:

$S_{\text{ромб.}} \Leftrightarrow S_{\text{монокл.}} \Leftrightarrow S_{\text{ж}} \Leftrightarrow S_{\text{пар}}?$

Задание 4. Определить число степеней свободы в системах:

4.1. водный раствор KCl и NaCl в присутствии льда, кристаллов NaCl, KCl, паров H_2O .

4.2. $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \Leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$

При выполнении задания 4.2. обратите внимание на расчет числа компонентов:

число компонентов **К** равно числу веществ (**В**) минус число уравнений (**У**), связывающих их концентрации: **К = В – У**

Задание 5. Диаграмма состояния воды. Какие зависимости выражают линии на диаграмме фазового состояния воды? Какое уравнение и в какой форме описывает ход линий диаграммы? Что такое тройная точка? Параметры тройной точки? Рассчитать число степеней свободы в фигуративных точках диаграммы.

Объяснить, почему: **а)** давление насыщенного пара над жидкой и над твердой фазой растет при увеличении температуры, **б)** рост кривой тв↔пар более крутой, чем у кривой ж↔пар.

Задание 6. Решить задачи:

6.1. Давление паров воды при 97°C равно 90,92 кПа, а при 103°C – 112,65 кПа. Определить давление паров воды при 110°C .

6.2. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной $T_{\text{пл.}} = 79,9^\circ\text{C}$ равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях при температуре плавления (ΔV) 0,146 см³/г. Определить изменение $T_{\text{пл.}}$ нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (101325 Па).

Задание 7. Разбор диаграммы плавкости бинарных систем с простой эвтектикой
Вопросы:

1. Температура плавления эвтектики, содержащей 47% ацетилсалициловой кислоты (аспирина) и 53% амидопирина (пирамидона): 70°C . Какой компонент

будет выкристаллизоваться при охлаждении расплава, содержащего 50% амидопирина, в первую очередь?

2. Вещества А и В имеют одинаковые $T_{пл}$. Докажите, что это разные вещества, используя термический анализ.

3. Какая смесь называется эвтектической? Как отличить ее от: а) чистого вещества, б) смеси любого состава по температурам плавления?

4. Можно ли выписать в одной рецептурной прописи камфору с антипирином или с ментолом в виде порошков?

ТЕМА 5. *Свойства разбавленных растворов.

Коллигативные свойства растворов

Домашнее задание для самоподготовки по теме практического занятия:

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 12, §§ 12.1–12.5, с. 286–298.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. коллигативные свойства:

.....

.....

1.2. к коллигативным свойствам относятся:

1.2.1.

1.2.2.

1.2.3.

1.2.4.

1.3. температура кипения жидкости:

.....

1.4. эбулиоскопическая постоянная:

.....

• эбулиоскопическая постоянная зависит от:

.....

1.5. изотонический коэффициент:

.....

1.6. криоскопическая постоянная:

.....

.....

• криоскопическая постоянная зависит от:

.....

- 1.7. осмос:
-
- 1.8. осмотическое давление:
-
- 1.9. обратный осмос:
-
- 1.10. ультрафильтрация:
-
- 1.11. закон Генри –
-
- 2. Записать уравнения и формулы для расчета:**
- 2.1. $\Delta T_{\text{кип}}$ разбавленных растворов нелетучих веществ–неэлектролитов:
- а) используя моляльную концентрацию....., где
- б) используя температуры кипения чистого растворителя и раствора....., где
-
- 2.2. $\Delta T_{\text{кип}}$ разбавленных растворов сильных электролитов, используя моляльную концентрацию....., где
-
- 2.3. изотонического коэффициента электролита ($\alpha < 1$).....
-
- изотонический коэффициент неэлектролита равен:
 - изотонический коэффициент сильного электролита ($\alpha = 1$) равен:.....
-
- 2.4. эбулиоскопической постоянной
-
- 2.5. молярной массы растворенного вещества (метод эбулиоскопии)
-, где
- 2.6. $\Delta T_{\text{зам}}$ разбавленных растворов нелетучих веществ–неэлектролитов:
- а) используя моляльную концентрацию....., где
- б) используя температуры замерзания чистого растворителя и раствора....., где
-
- 2.7. $\Delta T_{\text{зам}}$ разбавленных растворов сильных электролитов, используя моляльную концентрацию.....

- 2.8. криоскопической постоянной

 2.9. молярной массы растворенного вещества (метод криометрии).....,
 где
 2.10. осмотического давления (по Вант-Гоффу)
 где.....
 2.11. молярной массы растворенного вещества на основании измерения
 осмотического давления....., где

 2.12. молярной массы растворенного вещества по относительному уменьшению
 давления насыщенного пара растворителя над раствором

 где
 2.13.растворимости газов в жидкостях.....
 где.....

3. Выбрать правильный вариант ответа:

3.1. Над каким из растворов давление насыщенного пара при данной температуре будет минимальным?

- а) 1 М р-р NiSO_4 б) 1 М р-р $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в) 1 М р-р сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
 г) 1 М р-р Na_2SO_4

3.2. Раствор какого вещества кипит при более низкой температуре, при равных молярных концентрациях?

- а) CaCl_2 б) NaCl в) глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ г) KNO_3

3.3. Раствор, содержащий 0,05 моль меди нитрата в 1000 г воды, замерзает при $-0,23^\circ\text{C}$. Вычислить изотонический коэффициент.

- а) 2,40 б) 2,27 в) 2,47 г) 2,51

3.4. Найдите давление насыщенного пара над водным раствором глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 100°C , если мольная доля ее составляет 0,007.

- а) 101,3 кПа б) 102,0 кПа в) 100,7 кПа г) 100,0 кПа

3.5. От каких факторов зависит криоскопическая константа?

- а) от природы растворителя;
 б) от природы растворенного вещества;
 в) от природы растворителя и растворенного вещества;
 г) от концентрации растворенного вещества.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 1, 6, 7, 13, с. 35; №№ 37, 39, 43, 44, 45, 49, с. 41.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 6**.

ТЕМА 6.

I. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы Р-состав, Т-состав.

1-й закон Коновалова. Перегонка. Ректификация

II. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля.

2-ой закон Коновалова. Перегонка летучих бинарных систем с азеотропами

I. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы Р-состав, Т-состав.

1-й закон Коновалова. Перегонка. Ректификация

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 9. §§ 9.1–9.3, с. 236–242, §§ 9.4–9.9, с. 245–255.

3. [5], с. 29–30.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Дать определение понятий:

1.1. *Раствор*.....

Привести примеры.....

1.2. *Идеальные растворы*.....

Привести примеры.....

• $\Delta H_{см.} = \dots$, $\Delta V_{см.} = \dots$, $E_{A-A} \dots E_{B-B} \dots E_{A-B}$

1.3. *Предельно разбавленные растворы*

1.4. *Летучие жидкости*.....

Привести примеры.....

2. Дать определение величины:

2.1. *Мольная доля i-го компонента в растворе (N_i , x_i)*.....

формула для расчёта.....

2.2. *Моляльная концентрация (моляльность) i-го компонента в растворе (b_i)*.....

формула для расчёта *единицы измерения*.....

2.3. *Химический потенциал компонента раствора*

а) для индивидуального вещества в жидком состоянии $\mu(X)$

б) для компонента идеального раствора μ_i

3. Записать формулировки законов:

3.1. Закон Рауля:.....

.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

область применимости:.....

.....

Примеры жидких бинарных систем, подчиняющихся закону Рауля:.....

.....

3.2. Закон Дальтона.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

область применимости:.....

3.3. Закон Генри.....

.....

математическое выражение:.....,

где.....

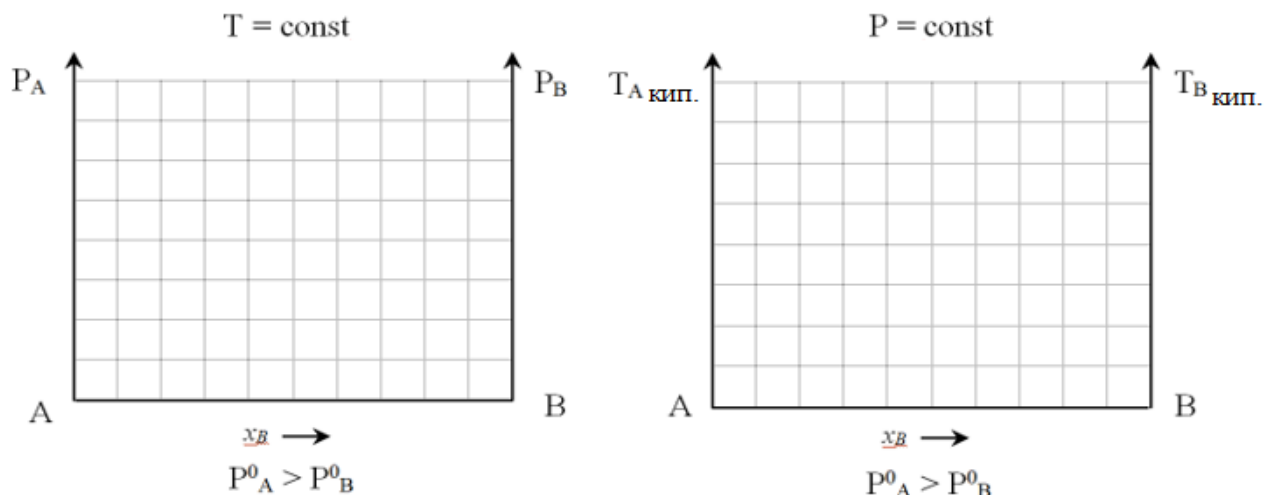
3.4. Первый закон Коновалова:.....

.....

.....

область применимости:.....

3.5. Построить графики в предложенной системе координат:



4. Ответить на вопросы:

4.1. Что такое простая перегонка?.....

.....

.....

4.2. Можно ли разделить простой перегонкой идеальный раствор на два индивидуальных компонента?

4.3. Какой вид имеет диаграмма кипения Т-состав, иллюстрирующая сущность простой перегонки? см. [1], с. 254–255.



4.3.1. Как называются линии и области на диаграмме?

4.3.2. Какую зависимость характеризует линия жидкости на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.3. Какую зависимость характеризует линия пара на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.4. Что такое *нода* на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.3.5. Что такое *линия постоянного состава* на диаграмме кипения (см. п. 4.3)?

4.4. Сформулировать правило рычага

математическое выражение правила рычага для точки *с*:

(см. [1], рис. 9.9, с. 255):

4.5. Могут ли составы раствора и равновесного с ним пара быть одинаковыми? Если «да», то в каком случае?

5. Выбрать правильные ответы:

5.1. Закон Рауля – это:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_A^{\text{ж}}$ б) $P_A = P_A^0 \cdot x_B^{\text{ж}}$ в) $P_A = P_A^0 \cdot x_A^{\text{г}}$ г) $P_B = P_B^0 \cdot x_B^{\text{ж}}$

5.2. Закон Дальтона – это:

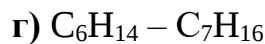
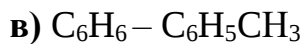
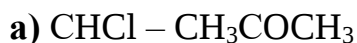
а) $P_i = P_i^0 \cdot x_i^{\text{ж}}$ б) $\sum P_i = P_{\text{общее}}$ в) $\frac{\Delta P}{P_A^0} = x_B$ г) $x_i^{\text{ж}} = \frac{P_i}{P_{\text{общее}}}$

5.3. Согласно 1 закону Коновалова, справедливо соотношение:

а) $P_i = x_i \cdot P_{\text{общее}}$ б) $P_A^0 - P_A = P_A^0 \cdot x_B$ в) $x_i = \frac{P_i}{P_{\text{общее}}}$

г) $\frac{x_A^{\text{пар}}}{x_B^{\text{пар}}} > \frac{x_A^{\text{ж}}}{x_B^{\text{ж}}}$ при $P_A^0 > P_B^0$

5.4. Как идеальные растворы, ведут себя следующие смеси:



5.5. Химический потенциал компонента i идеального жидкого раствора равен:

а) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$

б) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \cdot P$

в) $\mu_i^0 = RT \ln a_i$

г) $\mu_{i, \text{р-ра}} = \mu_{i, \text{пар}}$

5.6. Для идеальных растворов характерно:

а) $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$ б) $E_{\text{А-А}} \neq E_{\text{В-В}}$ в) $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$ г) $\Delta V_{\text{смеш.}} > 0$ д) $\Delta H_{\text{смеш.}} < 0$

5.7. Если для двух компонентов идеального раствора А и В $P_A^0 > P_B^0$, то

а) $x_A^{\text{ж}} > x_B^{\text{ж}}$

б) $x_A^{\text{пар}} > x_A^{\text{ж}}$

в) $x_A^{\text{пар}} < x_B^{\text{пар}}$

6. Решить задачи.

6.1. Чему равна мольная доля пара толуола над жидкой смесью с бензолом, если парциальное давление толуола $P_{(\text{толуол})} = 11,1$ кПа и общее давление пара раствора $P_{\text{общ}} = 31,66$ кПа?.....

6.2. Чему равно давление пара толуола над жидкой смесью его с бензолом, если мольная доля толуола в растворе равна 0,6, а давление пара чистого толуола равно 18,5 кПа?.....

6.3. Чему равно давление пара бензола над раствором с мольной долей толуола 0,6, если общее давление пара над раствором 31,6 кПа, а давление пара чистого толуола 18,5 кПа?.....

6.4. При 25°C давление паров трихлорметана ($P_{\text{CHCl}_3}^0$) и тетрахлорметана ($P_{\text{CCl}_4}^0$) равны соответственно 26,5 и 15,3 кПа. Предполагая, что жидкости образуют идеальный раствор, определить состав равновесного пара

над раствором, содержащим по одному молю каждого вещества, и общее давление пара смеси (см. образец решения пример 3, [5], стр. 29).

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Ответить на вопросы:

1. Какие растворы считаются идеальными? Привести примеры.
2. Графическая иллюстрация закона Рауля. В чем причина положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля?
3. Какое уравнение связывает давление насыщенного пара компонента с его молярной долей в паре?

4. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитать состав смеси бензол-толуол, которая при давлении 101,3 кПа кипит при температуре 90°C. Раствор считается идеальным. Рассчитать также состав пара. При 90°C давление пара бензола ($P^0_{\text{C}_6\text{H}_6}$) 136,3 кПа, а толуола ($P^0_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$) – 54,1 кПа.

Задача 2. При 100°C давление насыщенного пара гексана (C_6H_{14}) равно 237 кПа, а октана (C_8H_{18}) – 45 кПа. Гексан и октан образуют практически идеальный раствор. Вычислить мольные доли компонентов в парах, если в растворе мольная доля гексана равна 0,4.

Задача 2.1. Рассчитать состав раствора, закипающего при 100°C при 101,3 кПа. Установить состав пара при этих условиях. ($x_{\text{г,ж}} = 0,29$ $x_{\text{г,пар}} = 0,69$).

Задача 2.2. По четырем точкам построить диаграмму «Температура кипения – состав».

$x_{\text{г,ж}} = 0$	$T_{\text{кип. октана}} = 125,6^\circ\text{C}$	$x_{\text{г,ж}} = 0,29$	$T_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$
$x_{\text{г,н}} = 0,69$	$T_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$	$x_{\text{г,ж}} = 1$	$T_{\text{кип. гексана}} = 68,7^\circ\text{C}$

Задача 3 (для сильных студенческих групп).

Используя данные задачи 2.2., построить диаграмму «Давление – состав» и решить следующую задачу:

Состав системы гексан – октан при 101,3 кПа соответствует мольной доле гексана 0,5. Общее число компонентов в системе – 2 моль. По диаграмме определить мольные доли компонентов в жидкой и газообразной фазах, а также количества компонентов в каждой фазе (в моль) при 90°C.

Задача 4. Давление насыщенного пара этанола при 60°C равно 47,0 кПа, а метанола – 83,3 кПа. Считая смесь этих спиртов идеальным раствором, рассчитать парциальные давления этанола и метанола, общее давление пара

раствора и молярную долю этанола в паре над раствором, если молярная доля этанола в растворе равна 0,6. Каким компонентом обогащён пар по сравнению с раствором?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

- 1.1. Решить задачи [5], №№ 15–16, 19–23, с. 37.
- 1.2. Ответить на вопросы [5], №№ 8–11, 14, 14а, с. 34.
- 1.3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 6.П.**

ТЕМА 6. П. Реальные растворы. Отклонения от закона Рауля. 2-ой закон Коновалова. Перегонка летучих бинарных систем с азеотропами

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 9. §§ 9.3–9.9, с. 239–257.
3. [5], с. 30–31.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Ответить на вопросы:

1.1. неидеальные растворы:.....
.....
.....

1.2. предельно разбавленные растворы:.....
.....
.....

1.3. как изменяются при положительном отклонении от закона Рауля:

а) равновесная упругость (парциальное давление P_i) насыщенного пара компонента i над раствором?.....
.....

б) общая упругость пара (давление $P_{\text{общ}}$)?.....
.....

1.4. при положительном отклонении от закона Рауля энергия межмолекулярного взаимодействия U_{AB} :

а) $U_{AB} > U_{AA}$ б) $U_{AB} < U_{AA}$ в) $U_{AB} = U_{AA}$

1.5. какой знак имеет изменение энтальпии смешения исходных компонентов ($\Delta H_{\text{смеш}}$)?.....
.....

Примеры таких систем.....

1.6. как изменяются при отрицательном отклонении от закона Рауля

а) равновесная упругость (парциальное давление P_i) насыщенного пара компонента i над раствором?.....

б) общая упругость пара (давление $P_{\text{общ}}$)?.....

1.7. при отрицательном отклонении от закона Рауля энергия межмолекулярного взаимодействия U_{AB} :

а) $U_{AB} > U_{AA}$ **б)** $U_{AB} < U_{AA}$ **в)** $U_{AB} = U_{AA}$

1.8. какой знак имеет изменение энтальпии смешения исходных компонентов ($\Delta H_{\text{смеш}}$)?.....

Примеры таких систем.....

1.9. азеотропные смеси – это.....

1.10. однократная перегонка – это.....

1.11. фракционная перегонка – это.....

2. Записать:

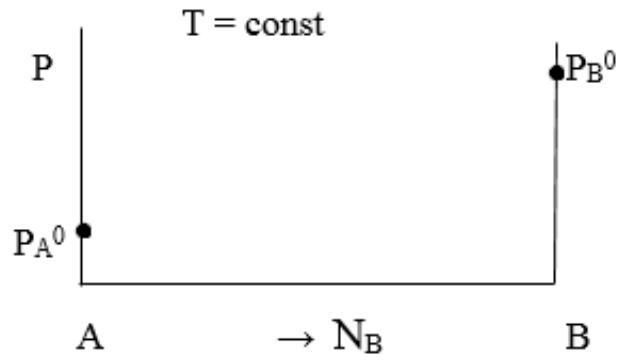
2.1. первый закон Коновалова.....

2.2. второй закон Коновалова.....

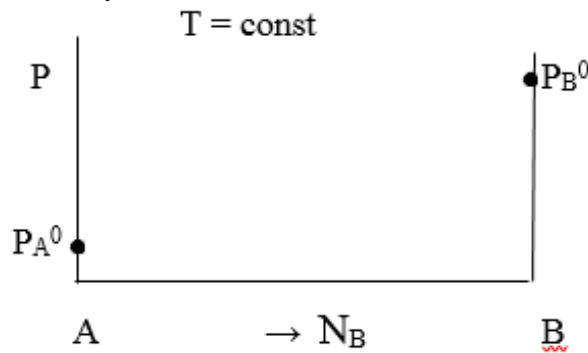
2.3. правило рычага.....

3. Начертить диаграммы в предложенной системе координат для бинарных систем полностью взаимно растворимых жидкостей:

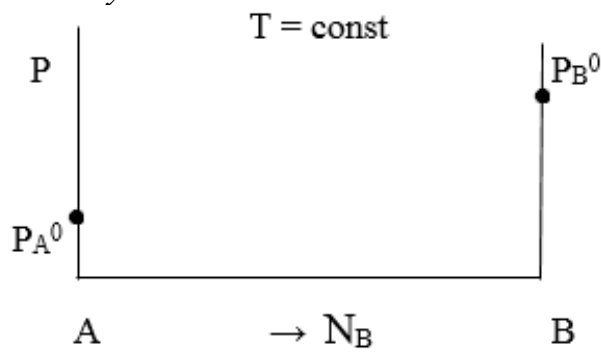
а) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для идеальной бинарной системы



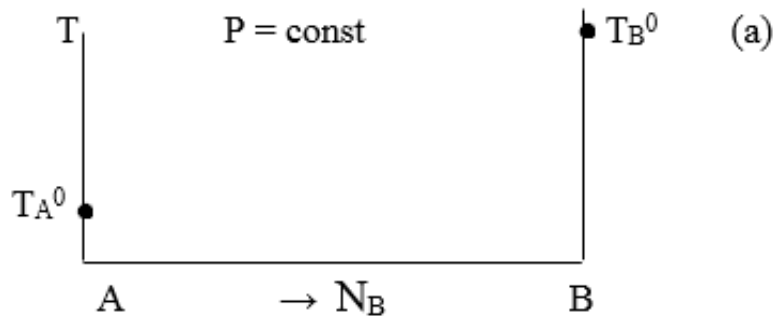
б) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для системы с положительным отклонением от закона Рауля:

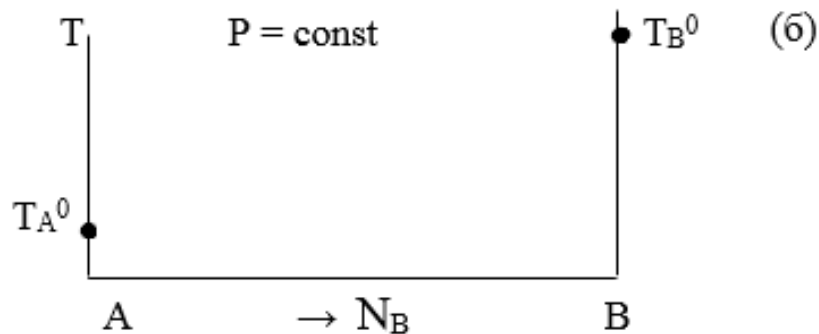


в) $P_{\text{общ}} = f(N_B)$, $P_B = f(N_B)$, $P_A = f(N_A)$ для системы с отрицательным отклонением от закона Рауля

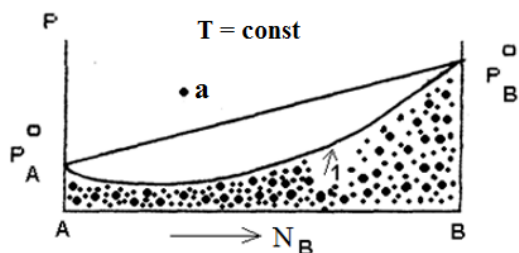


г) диаграммы кипения для бинарных систем с максимумом (а) и с минимумом (б) в азеотропных точках на кривых диаграмм упругости пара $P_{\text{общ}} = f(N_B)$





3. Выбрать правильные ответы:



4.1. Данная диаграмма есть диаграмма:

- а) кипения двух жидкостей с ограниченной растворимостью;
- б) упругости пара двух неограниченно смешивающихся жидкостей;
- в) растворимости двух несмешивающихся жидкостей.

4.2. Кривая 1 есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая $T = f(P)$.

4.3. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:

- а) жидкой фазы; б) газовой фазы; в) жидкости и пара; г) 3-х фаз одновременно.

4.4. Представленная диаграмма соответствует:

- а) бинарной идеальной системе; б) однокомпонентной идеальной системе;
- в) 3-компонентной системе; г) системе с положительным отклонением от закона Рауля.

4.5. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным:

- а) 2; б) 1; в) 0.

5. Решить задачи.

5.1. [5], № 20, с. 38.

.....

5.2. [5], № 21, с. 38.

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

I. Термодинамика неидеальных (реальных) растворов.

Задача 1. При 35°C давление паров ацетона 45,9 кПа, хлороформа 39,1 кПа. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36% моль хлороформа, равны соответственно 26,8 и 9,8 кПа. Определить активность, коэффициент активности, тип отклонения от закона Рауля.

* $a_i = \gamma_i \cdot x_i = \frac{p_i}{p_i^0}$, где p_i^0 – давление пара над чистым растворителем,

γ_i – коэффициент активности компонента в растворе.

Задача 2. Давления паров этилового спирта и дихлорэтана при 50°C соответственно равны 29,6 кПа и 31,1 кПа. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором имеют следующие значения:

$\chi_{C_2H_5OH}$	0	0,1	0,4	0,9	1,0
$p_{C_2H_5OH}$, кПа	0	13,5	20,2	26,7	29,6
$p_{C_2H_4Cl_2}$, кПа	31,1	28,6	26,5	11,4	0

Определить активности, коэффициенты активностей компонентов в растворе, тип отклонения от закона Рауля. Проанализировать характер изменения активности и коэффициента активности.

Вопрос 1. В чем отличие между идеальными и неидеальными (реальными) растворами?

• Обратить внимание, что для идеальных и неидеальных растворов $\Delta G_{смеш.}$ уменьшается, $\Delta S_{смеш.}$ увеличивается, однако в случае неидеальных растворов зависимость ΔG и ΔS от P и T состава более сложная.

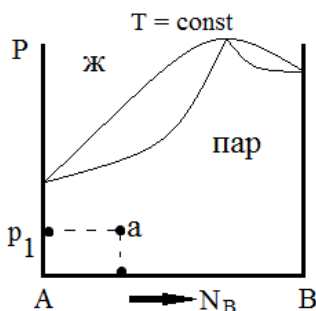
II. Диаграммы: а) давление – состав ($T = \text{const}$); б) температура кипения – состав ($p = \text{const}$) для жидких бинарных систем с неограниченной взаимной растворимостью летучих компонентов.

см. [1], с. 250.

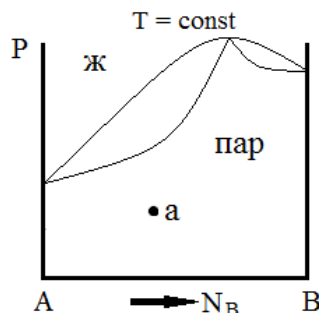
Вопрос 2. Привести диаграммы (линия пара, линия жидкости) для различных типов систем. Указать на диаграммах линии пара и линии жидкости. Рассчитать число степеней свободы в указанных точках.

Вопрос 3. Сформулировать 2-ой закон Коновалова.

Задача 3. При каком давлении начнется конденсация смеси при заданном значении N_B и давлении p_1 (точка а). Какой состав первой капли конденсата?



Задача 4. До какого давления следует сжать пар, соответствующий фигуративной точке «а», чтобы половина его сконденсировалась.

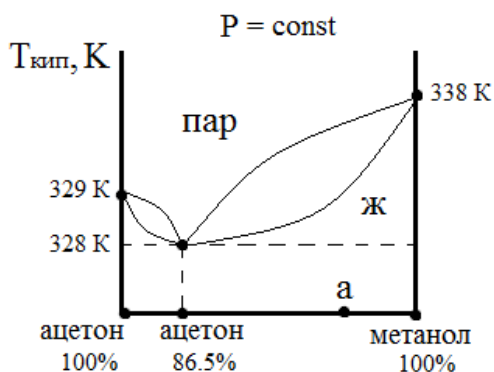


III. Перегонка бинарных систем с азеотропами (min, max на диаграмме $T_{\text{кипения}} - \text{состав}$).

Вопрос 4. Чем заканчивается простая и фракционная перегонка бинарных систем с азеотропами? Из каких стадий состоит фракционная перегонка?

Задача 5. Температура кипения ацетона 329 К, метанола – 338 К. Эти вещества образуют азеотропную смесь с $T_{\text{кип.}} = 328$ К, содержащую 86,5% ацетона. Каков результат фракционной перегонки при массовой доли ацетона 20%?

Вопросы к задаче 5: а) каковы координаты точек, где в равновесии находятся две фазы одинакового состава? б) при какой температуре полностью исчезает жидкая фаза в процессе нагревания системы, содержащей ацетона меньше, чем в азеотропной смеси? (Задана точка а).



Вопрос 5. Как можно доказать, что азеотропная смесь не является химическим соединением?

****Вопрос 6.** Какие существуют методы разделения азеотропных смесей?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 24–25, с. 29.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 7.**

ТЕМА 7.

I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью

II. Кипение несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром

*Закон распределения Нернста. Экстракция

I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 10. §§ 10.1–10.5; с. 258–270.
3. [5], с. 27, 31, 35.

Домашнее задание для самоподготовки

I. Жидкие бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР).....

.....

• Привести примеры систем с ВКТР.....

.....

• Привести координаты графической иллюстрации диаграммы равновесной растворимости

1.2. верхняя критическая температура растворения (ВКТР):.....

.....

1.3. системы с нижней критической температурой растворения (НКТР)

.....

• Привести примеры систем с НКТР.....

.....

1.4. нижняя критическая температура растворения (НКТР):.....

.....

• Привести примеры систем с ВКТР + НКТР.....

.....

2. Ответить на вопросы (выбранные ответы подчеркнуть):

2.1. К жидким бинарным системам с ограниченной взаимной растворимостью следует отнести:

а) $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; б) $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; в) $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$; г) $\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

2.2. К фазовым равновесиям в системе из двух ограниченно смешивающихся жидкостей (А и В) относят равновесия:

а) ж(А) $\leftrightarrow$ пар(А); б) насыщ. раствор А/В $\leftrightarrow$ насыщ. раствор В/А;

в) ненасыщ. раствор А/В $\leftrightarrow$ ненасыщ. раствор В/А

2.3. Для диаграмм с ВКТР с ростом температуры характерно:

а) увеличение взаимной растворимости компонентов А и В;

б) уменьшение взаимной растворимости компонентов А и В;

в) сохранение постоянства взаимной растворимости.

2.4. НКТР наблюдается на диаграммах растворимости А и В, если при смешении:

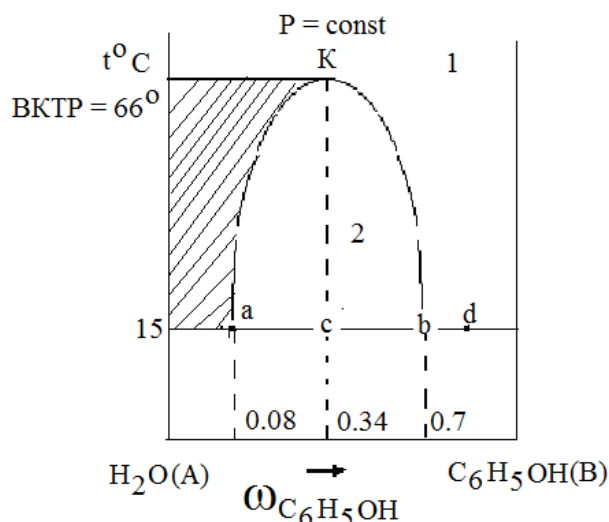
а) $\Delta H_{\text{раств}} > 0$; б) $\Delta H_{\text{раств}} < 0$; в) $\Delta H_{\text{раств}} = 0$; г) $\Delta H_{\text{раств}}$ меняет знак.

2.5. На рис. приведена диаграмма:

а) кипения двух несмешивающихся жидкостей;

б) кипения двух неограниченно смешивающихся жидкостей;

в) растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей.



2.6. Кривая «aKb» есть:

а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая растворимости $T_{\text{раств.}} = f(\omega_B)$

2.7. Кривая «aK» есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая растворимости жидкости В в жидкости А; г) $T_{\text{раств.}} = f(\omega_B)$

2.8. Кривая «bK» есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая растворимости жидкости А в жидкости В

2.9. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; г) 3-х фаз одновременно

• Область 1 на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; г) 3-х фаз одновременно

• Область 2 на диаграмме соответствует существованию:

а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$; г) 3-х фаз одновременно

2.10. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.11. В фигуративной точке "К" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.12. В фигуративной точке "d" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.13. В фигуративной точке «с» система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

2.14. В пределах диаграммы растворимости отношение $\frac{m_{A/B}}{m_{B/A}}$ при данной температуре: а) уменьшается с ростом $\omega(B)$; б) растет с ростом $\omega(B)$; в) остается постоянным.

2.15. Количественное соотношение масс обеих жидких фаз в фигуративной точке «с» определяется по правилу рычага: $\frac{m_{A/B}}{m_{B/A}} = \dots\dots\dots$

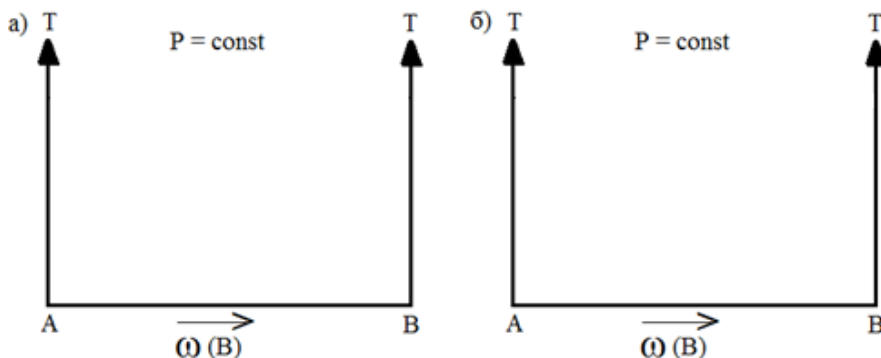
2.16. Укажите составы насыщенных растворов фенола в воде и воды в феноле в фигуративной точке «с» при 15°C.

2.17. В ВКТР соотношение составов насыщенных растворов А/В и В/А следующее: а) $\omega_{A/B} = \omega_{B/A}$; б) $\omega_{A/B} > \omega_{B/A}$; в) $\omega_{A/B} < \omega_{B/A}$

2.18. В координатах «Т_{растворимости} – состав системы» постройте диаграммы растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей А и В:

а) с нижней критической температурой растворения;

б) с верхней и нижней критическими температурами растворения.



2.19. Условие фазового равновесия в пределах диаграммы растворимости:

а) $\mu_{A,A/B} = \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} = \mu_{B,A/B}$; б) $\mu_{A,A/B} > \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} > \mu_{B,A/B}$;

в) $\mu_{A,A/B} < \mu_{A,B/A}$, $\mu_{B,B/A} < \mu_{B,A/B}$.

2.20. Расслоение в гетерогенных бинарных жидких системах возможно, если:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_{A,ж}$;

б) $P_{общ.} = P_A^0 \cdot x_{A,ж} + P_B^0 \cdot x_{B,ж}$;

в) $P_A = \gamma_A \cdot P_A^0 \cdot x_{A,ж}$

3. Решить задачу: Вода и уксусноэтиловый эфир ограниченно смешиваются между собой. При 38°C обе фазы, находящиеся в равновесии, содержат: одна – 6,75% (масс.) эфира, другая – 3,79% (масс.) воды. Каждая из фаз отвечает идеальному раствору, $P^0(\text{эфира}) = 22,1 \text{ кПа}$, $P^0_{\text{H}_2\text{O}} = 6,4 \text{ кПа}$.

Рассчитать: а) парциальное давление эфира, б) парциальное давление водяного пара, в) общее давление паров при 38°C.

.....

ТЕМА 7. II. Кипение несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром

1.1. Какие из предложенных жидкостей практически взаимно нерастворимы друг в друге: а) CHCl_3 ; б) C_6H_6 ; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; г) Hg ; д) H_2O ; е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; ж) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; з) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$?

1.2. Закон Дальтона для двух несмешивающихся жидкостей (А и В) может быть записан как:

а) $\Delta P = P_A^0 \cdot x_{B(\text{ж})}$; б) $P_A = P_A^0$; в) $P_{\text{общ.}} = P_A^0 + P_B^0$; г) $P_B = x_{B(n)} \cdot P_{\text{общ.}}$, ($P_B < P_B^0$)

1.3. При кипении 2^х несмешивающихся жидкостей:

а) $T_{\text{кип. смеси}} > T_{\text{кип. А}}, T_{\text{кип. В}}$; б) $T_{\text{кип. А}} > T_{\text{кип. смеси}} > T_{\text{кип. В}}$

в) $T_{\text{кип. смеси}} < T_{\text{кип. А}}, T_{\text{кип. В}}$; г) $T_{\text{кип. В}} > T_{\text{кип. смеси}} > T_{\text{кип. А}}$

1.4. Для системы из 2-х несмешивающихся жидкостей:

а) $P_A = P_A^0 \cdot x_{A,\text{ж}}$, ($x_{A,\text{ж}} < 1$); б) $P_{\text{общ.}} = P_A^0 \cdot x_{A,\text{ж}} + P_B^0 \cdot x_{B,\text{ж}}$; в) $P_{\text{общ.}} = P_A^0 + P_B^0$;

г) $\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$

1.5. В каких случаях используют метод перегонки с водяным паром?

.....

1.6. Перегонка с водяным паром может быть использована для систем:

а) $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1.7. При перегонке с водяным паром:

а) $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 > P_{(x)}^0$; б) $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 < P_{(x)}^0$; в) $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = P_{(x)}^0$

1.8. При перегонке с водяным паром массовое отношение $\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{(x)}}$ в дистиллате:

а) растет с ростом $\omega(x)$ в ж. смеси; б) уменьшается с ростом $\omega(x)$ в ж. смеси;
 в) остается постоянным.

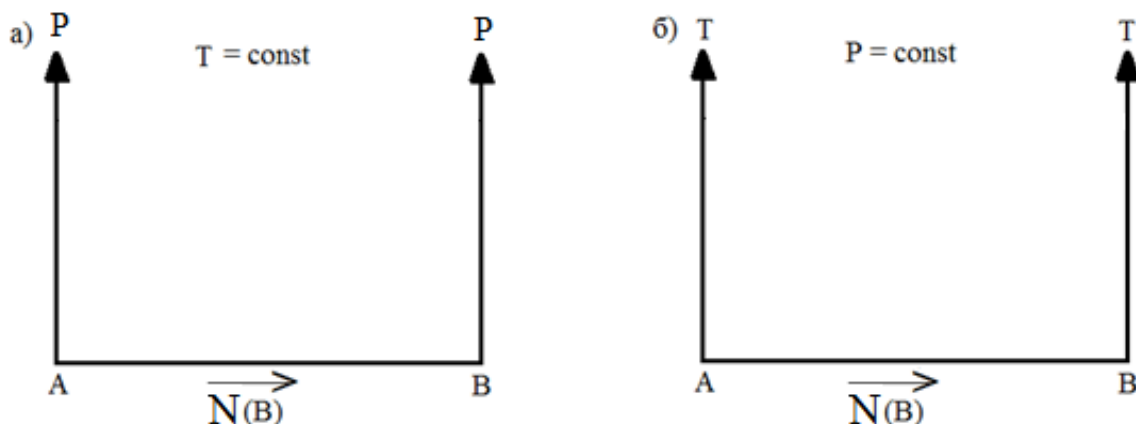
1.9. Зависит ли массовое отношение $\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{(x)}}$ в дистиллате от молярных масс взаимно несмешивающихся жидкостей и если зависит, то как?.....

.....

2. Начертить графики для бинарной смеси практически взаимно нерастворимых жидкостей в предложенной системе координат:

а) $P_{\text{общ.}} = f(N_B)$; $P_A = f(N_A)$; $P_B = f(N_B)$ при $T = \text{const}$

б) $T_{\text{кип. смеси}} = f(N_B)$; $T_{\text{кип. A}} = f(N_A)$; $T_{\text{кип. B}} = f(N_B)$ при $P = \text{const}$



3. Решить задачи:

3.1. Каково молярное соотношение C_6H_5Br и H_2O в дистиллате $\frac{v_{C_6H_5Br}}{v_{H_2O}}$, если

$P_{\text{общ.}} = 101,3 \text{ кПа}$, $P_{C_6H_5Br}^0 = 16,1 \text{ кПа}$ при температуре $95,2^\circ\text{C}$?

.....

.....

3.2. Каково молярное соотношение воды и толуола в дистиллате при $t = 83^\circ\text{C}$, если $P_{H_2O}^0 = 53,4 \text{ кПа}$, $P_{C_6H_5CH_3}^0 = 44,9 \text{ кПа}$. Рассчитать расходный коэффициент пара ($m_{H_2O}/m_{C_6H_5CH_3}$)

.....

.....

3.3. Какова молярная масса органического вещества, если при перегонке его с водяным паром ($t = 83^\circ\text{C}$) массовое отношение в дистиллате $\frac{m_{H_2O}}{m_{\text{орг. в-ва}}} = 0,316$, а

отношение $\frac{P_{H_2O}^0}{P_{\text{орг.}}^0} = 2,16$

.....

3.4. Молярное соотношение в дистиллате $\frac{v_{(H_2O)}}{v_{(\text{нафта.})}}$ ($t = 98^\circ\text{C}$) равно 2,7. Каково общее давление пара, если $P_{H_2O}^0 = 97200 \text{ Па}$?

.....

3.5. Каково давление паров диэтиланилина при кипении диэтиланилина и воды, если их молярное отношение в дистиллате $\frac{v_{(орг.)}}{v_{(H_2O)}}$ равно 0,027 при температуре 99⁰С и давлении 101,3 кПа?

.....

3.6. Каково молярное отношение в дистиллате $\frac{v_{(H_2O)}}{v_{(орг.)}}$ при кипении с водяным паром, если общее давление равно 101,3 кПа, а $P_{H_2O}^0 = 98600 Па$? Рассчитайте расходный коэффициент пара.

.....

3.7. Смесь $C_6H_5NO_2$ и воды кипит при температуре 99⁰С. Каково массовое отношение $\frac{m_{H_2O}}{m_{C_6H_5NO_2}}$, если $P_{C_6H_5NO_2}^0 = 36,0 Па$, $P_{H_2O}^0 = 976,8 Па$?

.....

3.8. Какое количество водяного пара(моль) необходимо для перегонки 1 моль органической жидкости при 90⁰С и давлении 101,3 кПа? $P_{H_2O}^0 = 67000 Па$

.....

3.9. Полностью несмешивающаяся жидкая система, состоящая из воды и органического соединения, кипит при 90⁰С и давлении 97,8 кПа. Конденсат содержит 73%(масс.) органического соединения. Какова молярная масса и давление насыщенного пара органического соединения при этой температуре? $P_{H_2O}^0 = 70,1 кПа$.

см. образец решения пример 5 [5], с. 31

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Вопросы

1.1. Привести примеры жидкостей, которые при смешении расслаиваются на две жидкие фазы разного состава. Что представляют собой эти жидкие фазы? Можно ли говорить об ограниченной взаимной растворимости данных жидкостей?

1.2. Подчиняются ли парциальные давления пара компонентов такой смеси закону Рауля или имеются значительные отклонения от закона Рауля?

1.3. При равновесном сосуществовании двух жидких фаз (1,2) является ли необходимым условием: **а)** равенство химических потенциалов каждого компонента в этих фазах ($\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} = \mu_{B,2}$), **б)** $\mu_{A,1} < \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} < \mu_{B,2}$, **в)** $\mu_{A,1} > \mu_{A,2}$; $\mu_{B,1} > \mu_{B,2}$?

1.4. Влияет ли повышение температуры на взаимную растворимость жидкостей и если влияет, то как?

2. Задачи

Задача 2.1. Построить (схематически) диаграмму растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой растворения (ВКТР).

- Охарактеризовать фигуративные точки диаграммы растворимости бинарной системы по числу фаз и по числу степеней свободы, находящиеся:

- а)** в гетерогенной области, **б)** в гомогенной области, **в)** на кривой растворимости одной жидкости в другой при $T < \text{ВКТР}$, **г)** при $T = \text{ВКТР}$.

- Применить правило рычага для нахождения количественного соотношения масс обеих жидких фаз в произвольно выбранной точке гетерогенной области.

- Доказать на основе диаграммы растворимости увеличение взаимной растворимости жидкостей с ростом температуры.

- Обладает ли для данных жидкостей процесс их взаимной растворимости некоторым тепловым эффектом, и если да, то каков знак этого теплового эффекта?

- Возможно ли увеличение взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей при понижении температуры? Приведите примеры. Поглощается или выделяется при этом теплота?

- Возможно ли одновременное наличие ВКТР и НКТР на диаграммах взаимной растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей? Если да, то приведите примеры.

Задача 2.2. При перегонке нитробензола с водяным паром смесь закипает под давлением 101,3 кПа при 90°C. При этой температуре давление пара нитробензола равно 3,6 кПа. Определите, в каком массовом отношении будут переходить в дистиллат нитробензол и вода.

Задача 2.3. Рассчитать массовую долю толуола в конденсате, полученном при перегонке с водяным паром, если температура кипения толуола равна 110,6°C при $1,0 \cdot 10^5$ Па, а температура кипения его смеси с водой 83°C.

Давления насыщенных паров толуола и воды при этой температуре соответственно равны $4,5 \cdot 10^4$ Па и $5,5 \cdot 10^4$ Па.

Построить «Р – Т» – диаграмму по условиям задачи.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 26, 28, 29, с. 39.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 7***.

ТЕМА 7. *Закон распределения Нернста. Экстракция

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 11. §§ 11.1–11.4; 11.7.1; 11.8, с. 270–280; 284–285.
3. [5] с. 27, 40–41, [6], с. 47–53.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

- 1.1. Экстракция
.....
.....
- 1.2. Жидкостная экстракция.....
.....
.....
- 1.3. Экстрагент.....
.....
.....
- 1.4. Экстракционный реагент.....
.....
.....
- 1.5. Экстракт.....
.....
.....
- 1.6. Коэффициент распределения D
.....
.....
- 1.7. Степень извлечения R
.....
.....
- 1.8. Настои и отвары.....
.....
.....
- 1.9. Экстракты.....
- 1.10. Настойки.....
.....

2. Ответить на вопросы:

- 2.1. Привести примеры трехкомпонентных гетерогенных систем, подчиняющихся закону распределения Нернста.....
.....

2.2. Каково математическое выражение закона распределения Нернста?.....

Привести его формулировку.....

.....

.....

.....

2.3. От каких факторов зависит термодинамическая константа распределения (K)?.....

2.4. Как связаны между собой активность растворенного вещества и его аналитическая концентрация?.....

2.5. Как записать закон распределения Нернста-Шилова через концентрационную константу распределения (K_c)?.....

.....

2.6. Относится или нет процесс распределения третьего компонента между двумя жидкими фазами к процессам равновесным?.....

2.7. Повлияет ли на значение концентрационной константы распределения увеличение рабочей концентрации экстрагируемого вещества в водной фазе? Если да, то как?.....

2.8. От каких факторов зависит величина коэффициента распределения D?

.....

.....

2.9. Как связаны между собой степень извлечения растворенного вещества **R** и коэффициент распределения **D**?

Запишите расчетную формулу....., где

.....

2.10. Как зависит степень извлечения **R** от числа экстракций **n**?

Запишите расчетную формулу....., где

.....

.....

2.11. Как рассчитать долю растворенного вещества, оставшегося после экстракции в исходном растворе?

Запишите расчетную формулу....., где

.....

.....

2.12. Для повышения эффективности экстракции нужно:

а) увеличивать число последовательных экстракций одинаковым объемом экстрагента (да нет);

б) уменьшать соотношение $V_{орг.}/V_{водн.}$ (да нет);

в) увеличивать число экстракций, уменьшая объем порции экстрагента

(да нет). *Выбранные ответы подчеркнуть*

3. Решить задачи.

3.1. Коэффициент распределения йода между водой и хлороформом равен 130 ($t=25^\circ\text{C}$). Вычислить концентрацию йода в хлороформе (моль/л), если 0,5 л воды, содержащей 1 г/л йода, взболтать с 20 мл хлороформа?

.....
.....
.....

3.2. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 588. Какой объем CS_2 необходимо взять, чтобы однократным экстрагированием извлечь из 0,5 л водного раствора, содержащего 1 г/л йода, 95% (объемн.) йода? Какова степень извлечения йода при последовательной двукратной экстракции порциями по 5 мл сероуглерода? Какая масса йода останется в водном растворе после двукратной экстракции?

см. образец решения пример 6, [5], с. 31

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача 1. Равновесные концентрации и коэффициенты активности лития хлорида, распределенного между водой (II) и изоамиловым спиртом (I), при температуре 25°C соответственно равны:

$$\begin{array}{ll} C_{\text{LiCl, I}} = 0,027 \text{ моль/л} & C_{\text{LiCl, II}} = 2,420 \text{ моль/л} \\ \gamma_{\text{LiCl, I}} = 0,393 & \gamma_{\text{LiCl, II}} = 1,110 \end{array}$$

Рассчитать константу распределения LiCl между изоамиловым спиртом и водой.

Задача 2. Доказать возможность применения уравнения $K_C = \frac{C_I}{C_{II}}$ (закон

распределения Нернста–Шилова, где C_I , C_{II} – равновесные молярные концентрации растворенного вещества в каждой из жидких фаз, K_C – концентрационная константа распределения) к распределению молекулярного йода между водой и хлороформом, используя значения равновесных концентраций I_2 в водной и органической фазах:

($t = 25^\circ\text{C}$)

$C_{\text{I}_2} / \text{H}_2\text{O}$, моль/л	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
$C_{\text{I}_2} / \text{CHCl}_3$, моль/л	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$

Задача 3. Вычислить коэффициент распределения фенола между водой и бензолом при следующих равновесных концентрациях фенола в каждой из фаз ($t = 25^\circ\text{C}$)

$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_6}$, моль/л	$4,66 \cdot 10^{-3}$	0,279	6,487
$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{H}_2\text{O}}$, моль/л	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,1013	0,5299

Показать расчетами:

- а)** коэффициент распределения фенола между водной и органической фазами зависит от равновесной концентрации фенола в каждой из фаз.
- б)** Экстракция тем эффективнее, чем сильнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу экстрагента.

Задача 4. Коэффициент распределения брома между сероуглеродом и водой при 20°C равен 80.

- а)** какой объем CS₂ необходим для извлечения 99,0 % всего брома из 10 л водного раствора путем однократной экстракции?
- б)** какова степень извлечения брома (R) при последовательной 7-кратной экстракции порциями по 100 мл CS₂?

Показать расчетами:

многократная экстракция позволила резко сократить объем экстрагента для получения практически той же степени извлечения, что и при однократном экстрагировании.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], 33, 34, 35, с. 39.
2. Подготовиться к контрольной работе № 2 «Термодинамика фазовых равновесий» (ТЕМА 8).

ТЕМА 8. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2 «Термодинамика фазовых равновесий»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 7; глава 8, §§8.2.1; глава 9, §§9.1–9.6, 9.8,9.9; глава 10; глава 11, §§11.1–11.4; глава 12, §§ 12.1–12.4.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 2:[5], с. 42–43.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 2.

[5] с. 35–42. **Образцы решений:** [5], с. 28–33.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 2 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 9.**

ТЕМА 9.

I. Растворы электролитов. Применение метода активностей к растворам электролитов. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Протолитические буферные системы

II. Электропроводность растворов электролитов. Кондуктометрия.

I. Растворы электролитов. Применение метода активностей к растворам электролитов. Теория растворов сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Протолитические буферные системы

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 13, §§ 1–6, глава 14, §§ 14.5.

Домашнее задание для самоподготовки (I)

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. проводники первого рода:.....
.....

Примеры.....

1.2. проводники второго рода.....
.....

Примеры.....

1.3. активность ионов в растворе:
.....

1.5. ионная сила:.....
.....

1.6. правило ионной силы:.....
.....

1.7. условная ионная атмосфера:.....
.....

1.8. реальная ионная атмосфера:.....

.....
.....

1.9. основные положения и допущения теории Дебая и Хюккеля:

1.

.....

2.

.....

3.

.....

4.

.....

**1.10. при каких концентрациях растворов электролитов используется
каждое из приближений закона Дебая-Хюккеля?**

.....

.....

.....

.....

1.11. буферные растворы.....

.....

.....

.....

Примеры:

.....

.....

1.12. зона буферного действия.....

.....

1.13. буферная емкость

.....

1.14. значение рН буферного раствора

а) зависит от.....

б) не зависит от.....

1.15. значение буферной емкости зависит от:

.....

.....

.....

2. Записать уравнения и формулы для расчета:

- 2.1. степени диссоциации,
- 2.2. изотонического коэффициента (с учетом степени диссоциации)
....., где ν
.....
- 2.3. активности электролита,
где
- 2.4. среднеионной активности –, где
.....
- 2.5. среднеионной активности для сильного электролита $K_n A_m$:
.....
.....
- 2.6. среднеионного коэффициента активности для сильного электролита $K_n A_m$:
.....
.....
- 2.7. среднеионной концентрации для сильного электролита $K_n A_m$:
.....
.....
- 2.8. ионной силы раствора электролита.....
.....
- 2.9. коэффициента активности иона (предельный закон Дебая-Хюккеля).....
....., где
.....
- 2.10. коэффициента активности индивидуального иона и среднеионного коэффициента активности (второе приближение закона Дебая-Хюккеля).....
где
- 2.11. pH буферного раствора
- 2.12. зоны буферного действия
- 2.13. буферной емкости

3. Начертить графики в предложенной системе координат:

- а) зависимости $\lg f_{\pm}$ от корня квадратного ионной силы раствора;



• При каком значении ионной силы среднеионный коэффициент активности приближается к 1?.....

б) зависимости буферной емкости от рН раствора.

(см. [2], с. 114).



4. Выбрать правильный вариант ответа:

4.1. В случае молекул, распадающихся на многовалентные ионы ($\nu_+ \text{Kt}^{z+} + \nu_- \text{An}^{z-}$), выражение для среднего ионного коэффициента активности имеет вид:

а) $f_{\mp} = (f_+ \cdot f_-)^{1/2}$ б) $a_{\text{KtAn}} = c_{\pm}^2 \cdot f_{\pm}^2$ в) $a_{\text{KtAn}} = (c_{\pm} \cdot f_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-}$ г) $f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

4.2. Чтобы учесть влияние многозарядных ионов на ионные коэффициенты активности, вместо обычных концентраций используют ионную силу:

а) $\lg f_i = -Az_i^2 \cdot \sqrt{I_c}$ б) $I_c = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$ в) $f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$
 г) $\lg f_{\mp} = -0,509 f_+ \cdot f_- \cdot \sqrt{I_c}$

4.3. Среднеионная активность электролита типа 1-1:

а) $a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}$; б) $a_{\pm} = a_+ + a_-$; в) $a_{\pm} = c_{\text{эл-та}} \cdot f_{\text{эл-та}}$ г) $a_{\pm} = a_+ \cdot a_-$

4.4. Буферный раствор – это:

а) раствор соли сильного основания и слабой кислоты и соответствующего основания;

б) раствор, способный поддерживать постоянство состава при добавлении к нему других веществ;

в) раствор, способный поддерживать постоянство рН при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований, а также при разбавлении;

г) раствор сильного основания и избытка слабой кислоты;

д) раствор слабой кислоты и сопряженного ей основания.

4.5. Ацетатный буфер могут образовывать следующие пары веществ:

- а) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, взяты в эквивалентных количествах;
- б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; NaOH – в недостатке;
- в) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; NaOH – в избытке;
- г) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$, взяты в эквивалентном количестве;
- д) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$, HCl – в недостатке.

4.6. Можно ли приготовить аммонийно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH} = 6,5$?

- а) можно, б) нельзя, в) можно при добавлении калий хлорида,
- г) можно при достаточном разбавлении.

4.7. У какого из представленных растворов буферная емкость больше:

- а) CH_3COOH ($C = 0,1 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,1 \text{ M}$);
- б) CH_3COOH ($C = 0,01 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,01 \text{ M}$);
- в) CH_3COOH ($C = 0,055 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,055 \text{ M}$);
- г) CH_3COOH ($C = 0,02 \text{ M}$) + CH_3COONa ($C = 0,02 \text{ M}$).

5. Решить задачи

5.1. Чему равна ионная сила раствора, содержащего: 0,1 моль/л Na_2HPO_4 , 0,1 моль/л NaH_2PO_4 и 0,01 моль/л пропионовой кислоты?.....

5.2. К буферному раствору, составленному из 100 мл раствора NaHCO_3 , $C = 0,02$ моль/л и 100 мл раствора H_2CO_3 , $C = 0,02$ моль/л, добавили 10 мл раствора соляной кислоты, $C = 0,01$ моль/л. На сколько изменится pH буферного раствора? Какова буферная емкость раствора по кислоте?

см. образец решения, [6], 3, с. 124.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Рекомендуется обсудить следующие вопросы:

1. Применимы ли закон действующих масс и закон разведения Оствальда к растворам сильных электролитов?
2. Чем обусловлены отклонения в поведении растворов сильных электролитов от идеальных растворов и как это отражено в уравнении для химического потенциала иона в растворе?

Задача 1. Вычислить ионную силу водного раствора следующих электролитов: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $C=0,02$ моль/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $C=0,03$ моль/л; CH_3COOH , $C=0,1$ моль/л.

Каков физический смысл коэффициента активности иона, от каких факторов зависит его величина (по теории Дебая-Хюккеля)?

Задача 2. Рассчитать коэффициент активности иона Cu^{2+} для водного раствора CuCl_2 с концентрацией, равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температура раствора 298 К.

- Можно ли экспериментально определить коэффициент активности иона?
- Можно ли экспериментально определить среднеионный коэффициент активности электролита?
- Как рассчитать среднеионный коэффициент активности $f_{\pm}$ для раствора CuCl_2 (данные задачи № 2)?
- Учитываются ли при этом размеры ионов? Могут ли быть равны $f_{\pm}$ для растворов CuCl_2 и ZnCl_2 ? При каком условии?

Задача 3. Какие объемы растворов соляной кислоты и калий цианида с концентрациями, равными 0,1 моль/л, следует смешать, чтобы получить 1 л буферного раствора с $\text{pH} = 8,5$?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 1, 2, 4, 5, 19, 20, 29, 30, с. 49–51.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 9.П.**

ТЕМА 9.П. Электропроводность растворов электролитов.

Кондуктометрия

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1] §§15.1–15.5, 15.7–15.9, с. 345–362, 370–380.
3. [5] с. 45–47, 53–56.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий.

1.1. Электропроводность.....
.....
.....

Перечислить факторы, влияющие на электропроводность раствора.....
.....

1.2. Удельная электропроводность κ , $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$

.....
.....
.....

Расчетные формулы: а)....., где.....

б), где.....

1.3. Предельные подвижности ионов λ^0_+ , λ^0_- , [См •м²•моль⁻¹], расчетные формулы, связь с удельной электропроводностью.....

1.4. Эквивалентная электропроводность λ , [См •м²•моль⁻¹].....

связь с удельной электропроводностью.....,

1.5. Молярная электропроводность μ или λ_c [См •м²•моль⁻¹].....

связь с удельной электропроводностью.....

2. Ответить на вопросы.

2.1. При наличии внешнего постоянного электрического поля, как именно упорядоченно движение ионов электролитов?.....

2.2. Абсолютные скорости движения ионов являются константами каждого иона. Как объяснить?.....

2.3. При измерении электропроводности растворов используют переменное электрическое поле высокой частоты. Как объяснить?.....

2.4. Какие факторы влияют на удельную электропроводность растворов электролитов?.....

2.5. Почему с ростом концентрации раствора сильного электролита удельная электропроводность может пройти через максимум?.....

2.6. Как можно объяснить незначительное увеличение, а затем падение удельной электропроводности в растворах слабых электролитов по мере роста концентрации?.....

2.7. Почему измерения удельной электропроводности следует проводить при постоянной температуре?.....

2.8. Для какого типа электролитов значения эквивалентной и молярной электропроводности совпадают?.....

2.9. Какие из перечисленных факторов влияют на эквивалентную электропроводность растворов электролитов: *концентрация, степень диссоциации, температура, вязкость раствора, природа растворителя, природа электролита, постоянная кондуктометрической ячейки, площадь электродов* (подчеркнуть выбранные ответы).

2.10. Как связаны между собой молярная концентрация раствора электролита и разведение?.....

2.11. При каком разведении эквивалентная электропроводность достигает максимального значения?.....

Можно ли это значение непосредственно экспериментально измерить?.....

2.12. Почему по мере увеличения концентрации эквивалентная электропроводность уменьшается в случае:

а) раствора сильного электролита?.....

.....

б) раствора слабого электролита?.....

2.13. В каких координатах зависимость эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита от концентрации носит линейный характер?.....

2.14. Можно ли оценить степень диссоциации слабого электролита, измерив эквивалентную электропроводность раствора? Нужны ли дополнительные справочные данные?

.....

2.15. Как изменяется с ростом температуры эквивалентная электропроводность:

а) растворов сильных электролитов?.....

.....

б) растворов слабых электролитов?.....

.....

2.16. Предельные подвижности ионов λ^0_+ , λ^0_- не поддаются экспериментальному определению, а могут быть только рассчитаны. Как это следует объяснить?.....

.....

2.17. Можно ли найти значения λ^0_+ , λ^0_- в справочных таблицах?

Привести примеры.....

Сказывается ли на их значениях: **а)** природа растворителя?.....

Привести примеры.....

б) температура?..... *Привести примеры*.....

2.18. Какие ионы обладают наибольшей подвижностью (λ^0) в водных растворах и каковы значения подвижности этих ионов?

.....

2.19. Привести схемы эстафетного механизма переноса электричества:

а) ионами водорода (H^+).....

.....

б) гидроксид-ионами (OH^-).....

.....

2.20. Перечислить основные задачи физико-химического эксперимента, решаемые методом кондуктометрии.....

2.21. Перечислить типы химических реакций, используемые в кондуктометрическом титровании.....

2.22. В каких координатах строят кривые кондуктометрического титрования?.....

2.23. Каковы преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с титрованием с индикаторами?.....

3. Приведите уравнения и расчетные формулы:

3.1. абсолютной скорости движения ионов....., где

3.2. удельной электропроводности (через предельные подвижности ионов)....

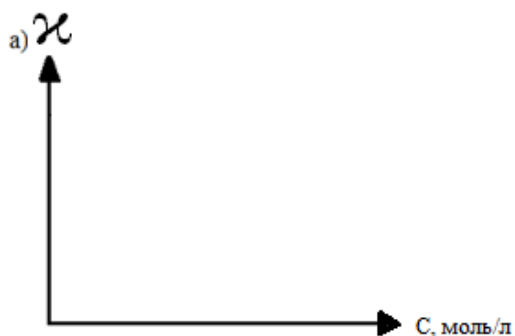
3.3. эквивалентной электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов (уравнение Кольрауша)....., где.....

3.4. закона независимого движения ионов (закона Кольрауша)....., где

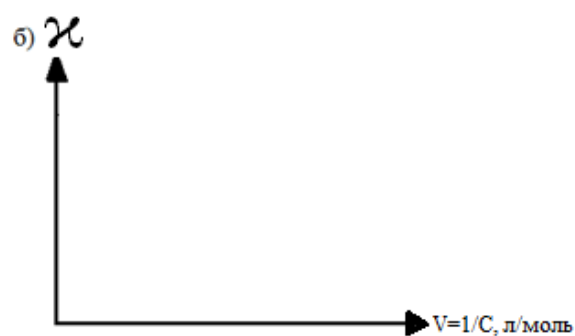
3.5. постоянной кондуктометрической ячейки $K_{\text{яч}}$, где.....

3.6. константы диссоциации слабого бинарного электролита (аналитический способ расчета по данным кондуктометрии)....., где.....

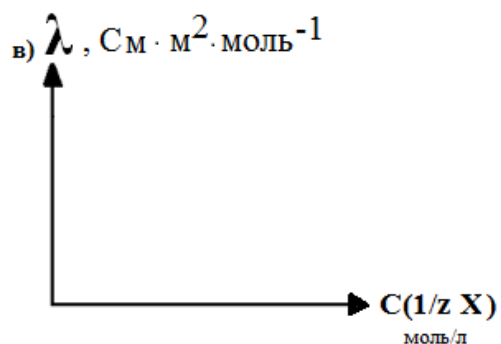
4. Начертите графики в предложенной системе координат:



а) $\kappa = f(C, \text{ моль/л})$;

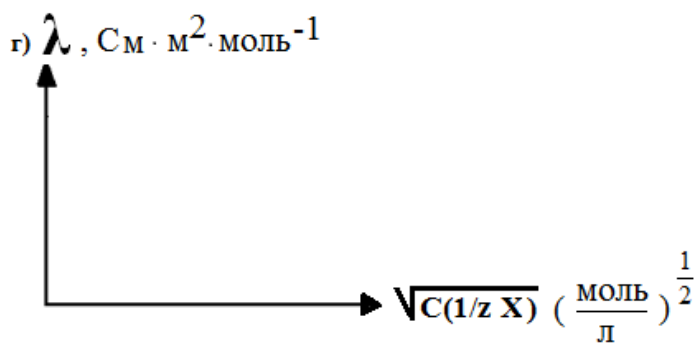


б) $\kappa = f(V_{\text{м}}, \text{ л/моль})$; $V_{\text{м}}$ -разведение



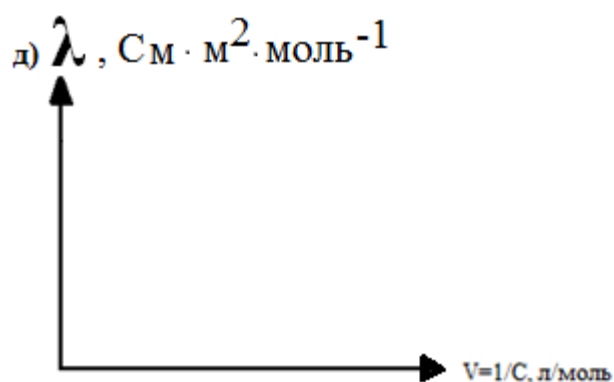
в) $\lambda = f(C(1/z X))$

для HCl и CH₃COOH;

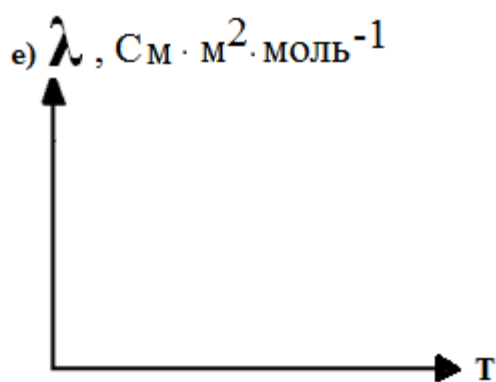


г) $\lambda = f(\sqrt{C(1/z X)})$

для HCl и CH₃COOH;



д) $\lambda = f(V_m, \text{Л/МОЛЬ});$



е) $\lambda = f(T);$



ж) $1/\lambda = f(\lambda C);$



$\chi = f(V_{\text{титранта}}, \text{МЛ})$ для системы:

з) HCl – NaOH; и) CH₃COOH – NaOH



Запишите уравнение прямой для варианта ж).....

Как графически можно определить константу диссоциации K_c?.....

Запишите закон эквивалентов:

для варианта з)

для варианта и).....

5. Решить задачи.

5.1. Сопротивление раствора KNO_3 , $C = 0,01$ моль/л равно 423 См^{-1} . Рассчитайте значения удельной, молярной и эквивалентной электропроводности, если константа кондуктометрической ячейки равна 50 м^{-1} .

5.2. Раствор слабой кислоты НА при 298 К и разведении 32 л/моль имеет эквивалентную электропроводность $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2 \text{ моль}^{-1}$, а при бесконечном разведении она равна $389 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \text{ моль}^{-1}$. Рассчитайте степень ионизации и константу ионизации кислоты, а также pH раствора

см. образец решения пример 4, [5], с. 47

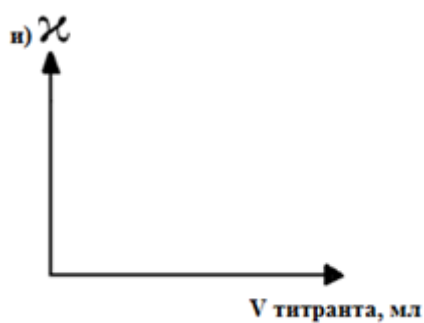
.....
.....
.....

5.3. Рассчитайте при 308 К эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении для уксусной кислоты в воде, если при этой температуре для водных растворов NaCl , HCl , CH_3COONa эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении соответственно равны: $148,0 \cdot 10^{-4}$, $487,5 \cdot 10^{-4}$, $109,8 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2 \text{ моль}^{-1}$

см. образец решения пример 1, [5], с. 46

.....
.....
.....
.....

5.4. Нарисуйте график зависимости электропроводность – объем щелочи при кондуктометрическом титровании смеси муравьиной и соляной кислот. Как рассчитать молярные концентрации эквивалента этих кислот?



.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Теоретическая часть

Способность растворов электролитов проводить электрический ток характеризуют удельной (κ), молярной (λ_s или μ) и эквивалентной (λ) электрической проводимостью (синоним – электропроводность).

Физико-химический метод измерения электропроводности называется **кондуктометрией**. Измерения проводят с помощью переменного тока высокой частоты, используя **кондуктометрическую ячейку** (рис. 1).

Удельная электропроводность раствора обратно пропорциональна его удельному сопротивлению ρ : $\kappa = 1 / \rho$.

Из физики $\kappa = L / (S \cdot R)$ [$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$], где R – сопротивление раствора [Ом], S – площадь электродов [м^2], L – расстояние между электродами [м]. Обозначим $K_{\text{яч.}}$ – **постоянная ячейки**, $K_{\text{яч.}} = L / S$ [м^{-1}]. $\kappa = K_{\text{яч.}} / R$ [$\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$]
В системе СИ: $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$ (Сименс)

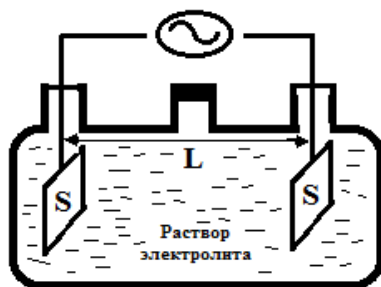


Рис. 1. Кондуктометрическая ячейка.

Задача 1. Сопротивление раствора Na_2SO_4 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в кондуктометрической ячейке равно 286 Ом. Вычислить удельную электропроводность раствора ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) и постоянную ячейки, если площадь электродов 5,38 см^2 , а расстояние между ними 0,82 см

* Как правило, постоянную ячейки ($K_{\text{яч.}}$) определяют опытным путем: ячейку заполняют раствором KCl известной концентрации, с точно известной удельной электропроводностью ($\kappa_{\text{табл.}}$, справочник под ред. А.А. Равделя, табл. 62, с. 119), измеряют сопротивление раствора $R_{\text{экспер.}}$

Тогда $K_{\text{яч.}} = \kappa_{\text{табл. KCl}} \cdot R_{\text{экспер.}}$

К задаче 1. Используя данные задачи № 1, рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности раствора Na_2SO_4 .

Задача 2. Удельная электропроводность κ раствора масляной кислоты ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) с разведением 64 л/моль (V_m) при 298 К равна $1,812 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Молярная электропроводность при 298 К и бесконечном разведении λ° равна $380 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти степень ионизации масляной кислоты, ее константу ионизации и рН раствора.

- Рассчитать предельную подвижность иона $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, если предельная подвижность иона $\text{H}_3\text{O}^+ (\lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+})$ равна $349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
- Рассчитать абсолютную подвижность (абсолютную скорость движения) иона $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ в растворе, если абсолютная подвижность иона $\text{H}_3\text{O}^+ (U_{\text{H}_3\text{O}^+})$ равна $32,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Кондуктометрия.

Кондуктометрия – метод измерения электропроводности – решает ряд следующих практических задач фармации.

В технологии изготовления жидких лекарственных форм:

- а) контроль качества дистиллированной воды, оценка загрязненности питьевой воды,
- б) определение общего содержания солей в минеральной, морской и речной воде,
- в) определение влажности органических растворителей,
- г) контроль операций по деминерализации воды и регенерации ионообменных смол.

В технологии изготовления твердых лекарственных форм:

- а) чистота малорастворимых осадков лекарственных веществ,
- б) контроль влажности, отсыревания препаратов, упаковочной бумаги, текстильных материалов и т.д.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование проводят с целью количественного определения лекарственных веществ – электролитов, например салициловой кислоты, салицилата натрия, папаверина гидрохлорида и т.д.

Вопрос 1. В каких случаях кондуктометрическое титрование предпочтительнее титрования с цветными индикаторами?

Вопрос 2. В каких координатах строят кривую кондуктометрического титрования?

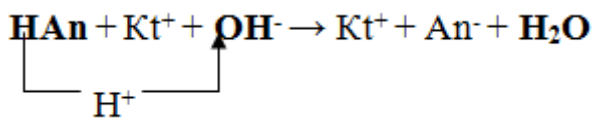
Вопрос 3. В каких случаях кривая кондуктометрического титрования имеет резко выраженный минимум? Каковы причины, вызывающие закругления кондуктометрической кривой вблизи точки эквивалентности? Разобрать на примерах.

Пример 1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (рис. 2) протекает согласно уравнению: $\text{H}^+ + \text{An}^- + \text{Kt}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Kt}^+ + \text{An}^- + \text{H}_2\text{O}$
($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, NaOH – титрант)

В ходе титрования электропроводность раствора понижается, так как высокоподвижные ионы водорода ($\lambda^\circ_{\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) заменяются менее подвижными катионами титранта ($\lambda^\circ_{\text{Na}^+} = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

За точкой эквивалентности электропроводность вновь растет, поскольку кроме катионов титранта в растворе накапливаются ещё и гидроксид-ионы ($\lambda^\circ_{\text{OH}^-} = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$).

Пример 2. При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 3)



электропроводность сначала понижается в результате убыли ионов водорода. Накапливающиеся в ходе титрования ионы (Kt^+ и An^-) хорошо диссоциирующей соли подавляют ионизацию слабой кислоты, кондуктометрические кривые имеют пологий минимум и до **точки эквивалентности** наблюдается линейное повышение электропроводности (рис. 3, а). $\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ См м}^2/\text{моль}$.

С разбавлением слабой кислоты ($\sim 10^{-4}$ моль/л) степень её диссоциации увеличивается, кривые титрования имеют форму, характерную для сильных кислот (рис. 3, б).

Пример 3. При титровании смеси сильной и слабой кислот (рис. 4) первый излом, а следовательно, первая точка эквивалентности, соответствует количеству оттитрованной сильной кислоты (диссоциация слабой кислоты подавлена), разность объемов титранта ($V_{\text{экв},2} - V_{\text{экв},1}$) в точках эквивалентности соответствует количеству оттитрованной слабой кислоты.

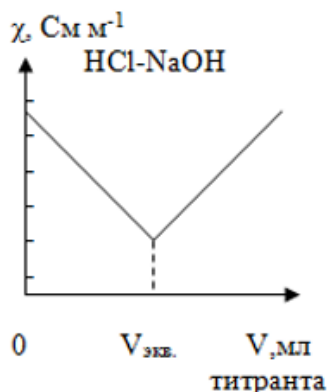


Рис. 2

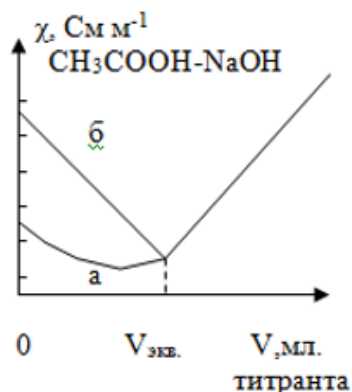


Рис. 3

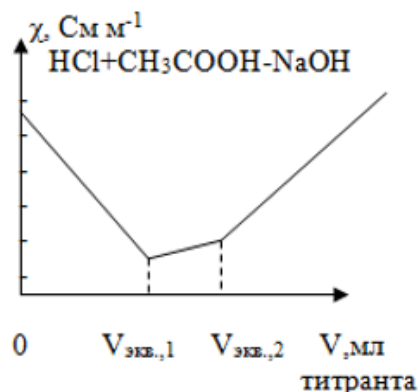


Рис. 4

К рис. 3. $C_{\text{к-ты}}$: а) $\sim 10^{-1}$ моль/л; б) $\sim 10^{-4}$ моль/л

Расчеты по кривым титрования (к рис. 4 — смесь двух кислот):

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) V_{\text{экв},1} / V(\text{HCl});$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) (V_{\text{экв},2} - V_{\text{экв},1}) / V(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], 32, 33, 34, 35, 49, 50, с. 53.
2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 10**.

ТЕМА 10.

Термодинамика электродных процессов. Классификация электродов и электрохимических цепей *Потенциометрия. Прямая потенциометрия. Потенциометрическое титрование

Термодинамика электродных процессов. Классификация электродов и электрохимических цепей

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 16. §§ 16.1–16.5.4, с. 381–406.
Глава 17. §§ 17.1–17.4, с. 406–419.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Дать определение понятий:

1.1. *Электрод*.....
.....

1.2. *Обратимый электрод*.....
.....

Привести примеры.....
.....

1.3. *Гальванический (электрохимический) элемент*
.....
.....

1.4. *Токообразующая реакция*
.....

Привести примеры.....

1.5. *Привести примеры обозначения электрохимических систем (электродов и правильно разомкнутых гальванических элементов)*
.....
.....

1.6. *Диффузионный потенциал*
.....

• Как схематично обозначают устранение диффузионного потенциала?
.....

1.7. *Реальный условный (относительный) электродный потенциал (E или φ , В)*
.....

1.8. *Стандартный условный (относительный) электродный потенциал (E° или φ° , В)*
.....

1.9. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (ΔE или E) ...

.....
.....
формула для расчёта единицы измерения.....

Расчет электродвижущей силы (ЭДС) на примере медно-цинкового гальванического элемента (ΔE)

.....
• Какой знак должна иметь электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента? Что он определяет?.....

1.10. Условный (относительный) электрический потенциал, или потенциал по водородной шкале (E или ϕ)

1.11. Электрохимический потенциал ($\mu_{\text{эл}}$).....

.....
формула для расчёта, где
.....

2. Записать формулы для расчёта:

2.1. электрической работы (W):

где.....

.....
2.2. энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{рц}}$) электрохимической реакции согласно основному уравнению термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов:.....

где.....

.....
2.3. Энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{рц}}$) согласно уравнению изотермы химической реакции:.....

где.....

.....
2.4. ЭДС реакции по уравнению Нернста:

а) для температуры T

где.....

б) для температуры 298 K

2.5. изменения энтропии реакции, протекающей в гальваническом элементе ($\Delta S_{\text{рц}}$):.....

где.....

2.6. изменения энтальпии реакции, протекающей в гальваническом элементе ($\Delta H_{\text{рц}}$):.....,

где.....

2.7. температурной зависимости ЭДС реакции:.....,

где.....

2.8. константы равновесия химической реакции, протекающей в гальваническом элементе:.....,

где.....

при $T=298\text{ K}$:.....

3. Охарактеризовать электроды:

3.1. Электроды первого рода.

Определение: металл (М), погружённый в ненасыщенный раствор соли, содержащий катионы этого металла (M^{z+}) (*разобрать на примере медного электрода*).

3.1.1. Устройство (кратко)

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.1.2. Газовые электроды (*разобрать на примере водородного электрода*).

Устройство (кратко)

Электродная реакция.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

Примеры.....

3.1.3. Амальгамные электроды (*разобрать на примере амальгамы Cd ($CdHg$)*).

Устройство (кратко)

Электродная реакция.....
Условная запись электрода.....
Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....
....., где
.....

Примеры.....

3.2. Электроды второго рода.

Определение: металл (М), поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого металла, погружённый в раствор хорошо растворимой соли, содержащей анионы малорастворимой соли.

3.2.1. Устройство (кратко) (*разобрать на примере сереброхлоридного электрода*).....
.....

Электродная реакция.....
.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где
.....

Примеры.....
.....

3.3. Окислительно-восстановительные электроды

Определение:.....
.....

3.3.1. Окислительно-восстановительные электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода (простые ОВ-электроды).

Устройство (*разобрать на примере $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}/Pt$*):
.....
.....

Электродная реакция.....
.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где
.....

Примеры.....
.....

3.3.2. Окислительно-восстановительные электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода (*разобрать на примере хингидронного электрода – сложный ОВ-электрод*).

Устройство (кратко)

.....

Электродная реакция.....

.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

.....

.....

Область значений рН, применимая для работы с хингидронным электродом

.....

Примеры.....

.....

3.4. Мембранные (ион-селективные) электроды (на примере стеклянного электрода)

Определение:.....

.....

Устройство (кратко)

.....

Условная запись электрода.....

Уравнение Нернста для расчёта потенциала данного электрода.....

....., где

.....

Область значений рН, применимая для работы со стеклянным электродом

.....

4. Ответить на вопросы:

4.1. Электрохимическая цепь:.....

.....

4.2. Что является источником энергии в гальваническом элементе?

.....

.....

4.3. Химическая гальваническая цепь:.....

.....

4.3.1. Сложная химическая гальваническая цепь:.....

.....

Пример: медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби

.....
Схема цепи:
Уравнения электродных реакций:
.....
Уравнение суммарной (токообразующей) реакции, протекающей в элементе:
.....
Уравнение Нернста для расчёта ЭДС цепи:.....
....., где
.....

4.4. Концентрационные гальванические цепи:.....
.....
.....

4.4.1. Что является источником электрической энергии концентрационных цепей?
.....

4.4.2. Концентрационные цепи с переносом:.....
.....

Пример.....

Схема цепи:
Уравнения электродных реакций:
.....
Уравнение Нернста для расчёта ЭДС цепи:.....
....., где
.....

4.4.3. Концентрационные цепи без переноса:.....
.....
.....

5. Решить задачи.

5.1. Написать схему гальванического элемента при 298К, соответствующего реакции: $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$. Записать уравнения электродных реакций. Рассчитать значения стандартной ЭДС, максимальной полезной электрической работы, константы редокс-равновесия.

см. образец решения, пример 2, [5], с. 46

.....
.....
.....
.....
.....

5.2. Какой гальванический элемент соответствует реакции:

$\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$? Написать схему гальванического элемента. Рассчитать стандартное значение ЭДС и константу редокс-равновесия.

.....
.....
.....

5.3. Водородный электрод опущен в раствор серной кислоты с молярной концентрацией $0,05 \text{ моль/л}$. Подберите второй электрод и составьте гальванический элемент так, чтобы ЭДС была не менее 0,2 В.

.....
.....
.....

5.4. Чему равно значение pH раствора, если ЭДС цепи, составленной из водородного и насыщенного каломельного электродов, погруженных в этот раствор, равна 0,43 В при 25°C.

.....
.....
.....

5.5. Хингидронный электрод, соединён солевым мостиком с насыщенным каломельным электродом. ЭДС цепи равна 0,142 В. Каково значение pH раствора?

.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Ответить на вопросы:

1.1. На границе раздела металл-раствор возникает ДЭС. Что означает это понятие?

1.2. Перечислить причины возникновения скачка потенциала между фазами:

а) металл–металл;

б) металл–вода;

в) металл–раствор соли, содержащей катионы этого металла;

г) поверхность раздела 2-х растворов электролитов, отличающихся природой электролита или концентрацией.

1.3. Каково строение ДЭС? Его размеры? Как изменяется потенциал поверхности в пределах ДЭС?

2. Решить задачи

Задача 1. Как изменится давление H_2 (P_2/P_1), если потенциал водородного электрода уменьшился на 0,1 В при температуре 298 К и постоянном значении pH?

Задача 2. Написать уравнение реакции и вычислить потенциал электрода:

(Pt) Cl_2 (P = 101,3 кПа) | Cl^- ($a = 0,01$ моль/л) при температуре 298 К.

Задача 3. Написать уравнение реакции и вычислить потенциал электрода

Hg | Hg_2SO_4 (тв.) | SO_4^{2-} ($a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,015$ моль/л) при температуре 298 К?

Задача 4. Рассчитать отношение активностей MnO_4^- и Mn^{2+} при постоянном значении pH равном 1, при температуре 298 К, если потенциал платинового электрода равен 1,61 В.

Задача 5. Вычислить ЭДС элемента:

(Pt) H_2 , (P=101,3 кПа) | HCl ($a(\text{H}^+) = 0,15$) | | Hg_2Cl_2 (тв.) | Hg (Pt)

при 25°C и константу равновесия реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

Задача 6. Определить тепловой эффект реакции:

$\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, если ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 1,015 В при 25°C. Температурный коэффициент ЭДС равен $4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 54–60, 63, 68 в), с. 56.
2. Ответить на вопросы [5], №№ 17–24, с. 48.
3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 10***.

ТЕМА 10. *Потенциометрия. Прямая потенциометрия.

Потенциометрическое титрование

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 17. §§ 17.5.1–17.5.3, с. 419–427.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать:

1.1. метод потенциометрии основан.....

.....

.....

1.2. электроды в потенциометрии, их классификация, название, примеры

.....

.....

.....

1.3. потенциал какого электрода сохраняется постоянным в ходе потенциометрии, кратко объяснить.....

.....
.....

1.4. метод градуировочного графика (перечислить порядок операций, указать координаты калибровочного графика).....

.....
.....
.....

1.5. прямая потенциометрия применяется:.....

.....
.....

1.6. для определения рН используют электроды:.....

.....
.....

1.7. зависимость электродного потенциала от значения рН для:

1.7.1. стеклянного электрода.....

.....
1.7.2. водородного электрода.....

.....
1.7.3. хингидронного электрода.....

.....
.....

1.8. примеры мембранных ионселективных электродов.....

.....
.....
.....

1.9. потенциометрическое титрование:.....

.....
.....
.....

1.10. почему при потенциометрическом титровании не требуется использование индикаторов, меняющих окраску в точке эквивалентности (ТЭ)?.....

.....
.....

1.11. для каких типов химических реакций применим метод потенциометрического титрования?.....

.....

1.12. в чем преимущество потенциометрического титрования перед другими методами титрования?.....

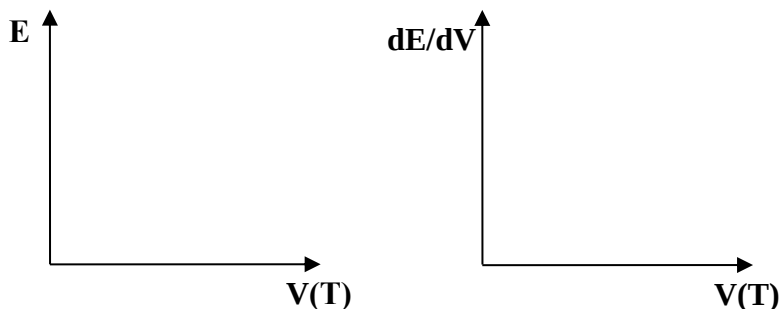
1.13. в качестве индикаторных электродов используют.....

1.14. кривые потенциометрического титрования:.....

типы кривых потенциометрического титрования:

2. Начертить графики в предложенной системе координат:

2.1. интегральную $E = f(V_{\text{титранта}})$ и дифференциальную $dE/dV = f(V_{\text{титранта}})$ кривые кислотно-основного потенциометрического титрования.



2.2. Каковы преимущества дифференциальной кривой потенциометрического титрования перед интегральной кривой?.....

2.3. интегральные кривые кислотно-основного потенциометрического титрования $pH = f(V_{\text{титранта}})$ для:

а) сильной кислоты;

б) слабой кислоты. Титрант – сильное основание.

Кривые начертить на одном графике, в одной системе координат:



2.4. интегральную кривую кислотно-основного потенциометрического титрования $pH = f(V_{\text{титранта}})$ смеси сильной и слабой кислот. Титрант – сильное основание.



3. Выберите правильный ответ.

3.1. Вычислить потенциал водородного электрода (P_{H_2} равно 101,3 кПа), погруженного в раствор щелочи ($C(NaOH) = 0,01$ моль/л). $T = 298K$

.....

- а) -0,708 б) 0,413 в) -0,413 г) -1,13

3.2. К индикаторным электродам относят:

- а) водородный; б) сереброхлоридный; в) стеклянный;
 г) хингидронный; д) каломельный.

3.3. Для измерения pH желудочного содержимого можно взять в качестве индикаторного электрода:

- а) стеклянный; б) сереброхлоридный; в) каломельный; г) графитовый.

3.4. К электродам сравнения относят:

- а) водородный; б) сереброхлоридный; в) стеклянный;
 г) хингидронный; д) каломельный.

4. Решить задачи.

4.1. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, равна 0,274 В при 25 °С. Рассчитать pH исследуемого раствора. При решении воспользоваться справочником.

.....

4.2. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного раствором H_2SO_4 с $C(H_2SO_4) = 5$ моль/л. Степень ионизации кислоты по обеим ступеням равна 1. При решении воспользоваться справочником.

.....

4.3. № 79, [5], с. 59.

Дано.....Решение.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача. Потенциометрическое титрование 50 мл водного раствора FeCl_3 раствором SnCl_2 , $C(1/2 \text{ SnCl}_2) = 0,1$ моль/л дало следующие результаты:

V, мл	5	25	45	49,5	50,1	51	60	75
E, В	0,82	0,77	0,71	0,65	0,24	0,21	0,18	0,16
$\Delta E/\Delta V \cdot 10^3$, В/мл		3	3	13	680	30	3	2

Электрод сравнения – стандартный водородный электрод, $\varphi_{\text{эл.ср.}} = 0$

$T = 298 \text{ K}$. Какова концентрация исследуемого раствора?

Определить $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}, \text{реальн.}}$, $\varphi^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}, \text{реальн.}}$, $K_{\text{равн.}}$, $\Delta G^\circ_{\text{рц.}}$

1. Построение интегральной и дифференциальной кривых потенциометрического титрования по экспериментальным данным.

Вопросы, рекомендуемые для обсуждения:

- на реакции какого типа основано данное титрование?
- каково ионное уравнение этой реакции и соответствующих полуреакций?
- как устроен индикаторный (или измерительный) электрод?
- как рассчитать потенциал измерительного электрода в любой момент титрования?
- в каких координатах строят интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования?
- как определить точку эквивалентности по данным кривым?

2. Расчеты по интегральной кривой титрования

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 69, 71, 74, с. 58.
2. Подготовиться к контрольной работе № 3 «Основы электрохимии» (ТЕМА 11).

ТЕМА 11.
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3. «Основы электрохимии»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Главы: 13; 14, §§ 14.3, 14.5; 15, §§ 15.1–15.4, 15.8, 15.9; 16; 17, §§ 17.1–17.3, 17.5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 3 [5] с. 60–61.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 3, [5], с. 49–60.

Образцы решений: [5], с. 46–48.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 3 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 12.**

ТЕМА 12.

Химическая кинетика. Формальная кинетика гомогенных реакций 0, 1, 2 порядков в газовой фазе

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 18. §§ 18.1–18.3.
3. [5], с. 64–66.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

1.1. химическая кинетика

.....

.....

1.2. фармакокинетика

.....

.....

1.3. истинная скорость химической реакции

.....

.....

1.4. кинетическая кривая

.....

.....

1.5. кинетическое уравнение

.....

.....

• от каких факторов зависят истинная и средняя скорости реакции

.....

.....

.....

.....

1.6. кинетически необратимая реакция

.....

1.7. кинетически обратимая реакция

.....

1.8. формальная химическая кинетика.....	
.....	
.....	
1.9. закон действующих масс – основной постулат формальной химической кинетики.....	
.....	
.....	
1.10. простые (элементарные) реакции.....	
.....	
1.11. сложные реакции.....	
.....	
1.12. истинная константа скорости.....	
.....	
1.13. эффективная константа скорости.....	
.....	
1.14. частный порядок реакции	
.....	
1.15. полный (общий) порядок реакции	
.....	
а) всегда ли порядок реакции является величиной постоянной?	
.....	
.....	
б) в соответствии с величиной общего порядка реакции классифицируют:	
.....	
.....	
в) о чем свидетельствует дробный порядок реакции?.....	
.....	
д) приведите примеры реакций дробного, нулевого, первого ,второго порядков	
.....	
.....	
.....	
1.16. истинный (концентрационный) порядок реакции n_c	
.....	
.....	
1.17. временной порядок реакции n_t	
.....	
.....	

а) если $p_t > p_c$, то

.....

б) если $p_t < p_c$, то

.....

1.18. молекулярность реакции

.....

а) реакции какой молекулярности встречаются чаще всего?

.....

б) совпадают или нет молекулярность и порядок реакции?

Если совпадают, то для какого типа реакций?.....

1.19. лимитирующая стадия реакции

.....

.....

1.20. время (период) полупревращения

.....

.....

•перечислить методы определения порядка реакции, дать краткую характеристику методу изолирования Оствальда:

.....

.....

2. Записать:

2.1. уравнение для расчета истинной скорости химической реакции

.....,

где V –, p –,

τ –

2.2. уравнение для расчета средней скорости химической реакции.....,

где ΔC –

2.3. уравнение для расчета средней скорости гомогенной химической реакции $aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$ через изменение концентрации любого реагента во времени

2.4. закон действующих масс для гомогенной реакции $aA + bB + \dots = \text{продукты реакции}$,

где k –,

$C(A)$, $C(B)$ –

• В каких случаях $n(A) = a$, $n(B) = b$?.....

2.5. для реакции первого порядка:

а) уравнение для расчета истинной скорости реакции (дифференциальное кинетическое уравнение).....

.....

где a —, x —, $C = a - x$

б) интегральное кинетическое уравнение реакции (экспоненциальная форма).....

в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

2.6. для реакции второго порядка:

а) кинетическое уравнение для расчета истинной скорости реакции (дифференциальная форма) при условии, что $C_0(A) = C_0(B)$

б) интегральное кинетическое уравнение

в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

2.7. для реакции нулевого порядка:

а) дифференциальное кинетическое уравнение.....

б) интегральное кинетическое уравнение

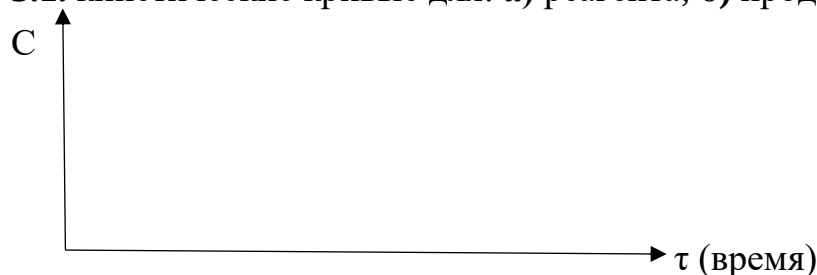
в) уравнение для расчета константы скорости

г) уравнение для расчета периода полупревращения

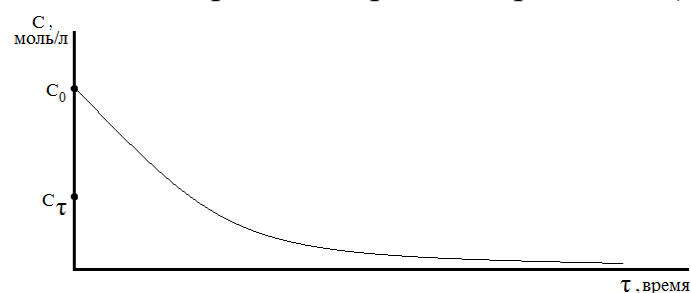
2.8. единицы измерения констант скоростей для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков

3. Начертить графики в предложенной системе координат.

3.1. кинетические кривые для: а) реагента; б) продукта реакции: $aA \rightarrow bB$



3.2. показать, как графически можно определить истинную скорость химической реакции при C_0 и при C_τ . V (моль/л•время) =



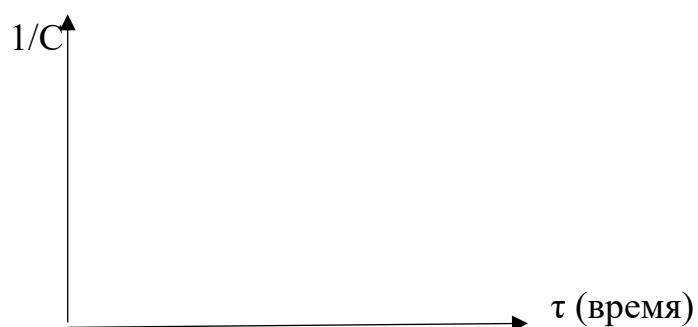
3.3. график зависимости $\ln C$ от τ для реакции первого порядка.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой, взятый с обратным знаком, равен

3.4. график зависимости обратной концентрации $1/C$ от τ для реакции второго порядка.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой равен

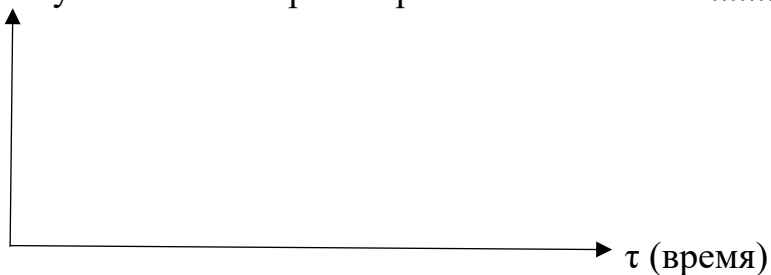
3.5. график зависимости $1/C^2$ от τ для реакций третьего порядка при одинаковых начальных концентрациях реагентов.



Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой равен

3.6.



Как выглядит график зависимости C от τ для реакции нулевого порядка?

Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, равен.....

Тангенс угла наклона прямой, взятый с обратным знаком, равен

4. Выберите правильный вариант ответа:

4.1. Какой знак имеет величина скорости реакции:

- а) всегда положительна;
- б) положительна, если выражена через изменение концентрации продукта реакции и отрицательна, если выражена через изменение концентрации исходного вещества;
- в) зависит от механизма реакции (в случае обратимой реакции скорость положительна для прямой реакции и отрицательна для обратной);
- г) все ответы неверны.

4.2. Порядком реакции является:

- а) сумма стехиометрических коэффициентов при продуктах в уравнении реакции;
- б) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении реакции;
- в) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении элементарной реакции;
- г) сумма всех стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции.

4.3. Константа скорости химической реакции зависит от следующих факторов:

- а) время, температура, концентрация участников реакции;
- б) концентрация участников реакции, температура;
- в) время, механизм реакции, температура;
- г) механизм реакции, температура.

4.4. Для реакции первого порядка константа скорости может быть рассчитана по формуле:

а) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - C}{C}$ б) $k = \frac{C_0 - C}{t}$ в) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ г) $k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0}$

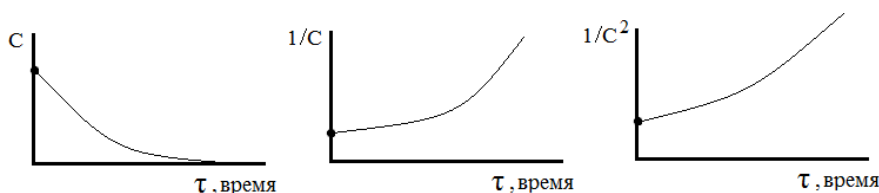
4.5. Для определения константы скорости реакции второго порядка графическим методом следует построить график в координатах:

- а) $\ln C - t$; б) $1/C - t$; в) $1/C^2 - t$; г) $C - 1/t$.

4.6. Дифференциальный метод Вант-Гоффа позволяет определить:

- а) порядок и молекулярность реакции; б) порядок и скорость реакции;
- в) порядок и энергию активации; г) порядок и константу скорости.

4.7.



Реакция какого порядка имеет такие кинетические графики?

- а) 0; б) 1; в) 2; г) 3.

5. Решить задачи.

5.1. В бимолекулярной реакции $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, протекающей по кинетическому уравнению реакции первого порядка, константа скорости равна $37 \cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$. Определите концентрацию пероксида водорода в момент времени 4 мин, если начальная его концентрация составляла 2,4 моль/л.

.....
.....
.....

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

.....
.....
.....

5.3. Период полураспада одного из реактивных изотопов кобальта 5,3 года. За какое время распадается 95% изотопа?

.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

I. Понятия: простые (одностадийные, элементарные) и сложные реакции; молекулярность реакции, средняя и истинная скорость реакции. ЗДМ – (основной постулат химической кинетики), частный и общий порядки реакций.

Вопрос 1. Для реакций **а, б, в** стехиометрическое уравнение отражает истинный реакционный путь. Являются ли данные реакции простыми?

а) реакция разложения диметилового эфира: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$;

б) щелочной гидролиз алкилгалогенидов: $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$;

в) реакция восстановления оксида азота (II): $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Вопрос 2. Какова молекулярность данных реакций? Записать закон действующих масс для реакций **а, б, в**. Каковы частные порядки по реагентам и общие порядки реакций?

Вопрос 3. Превращение йодид-иона I^- в молекулярный I_2 в ходе реакции

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ проходит через несколько элементарных стадий:

$\text{I}^- \rightarrow \text{IO}^- \rightarrow \text{HIO} \rightarrow \text{I}_2$. Можно ли данную реакцию отнести к простым?

Применимо ли к ней понятие молекулярности реакции? К отдельно взятой стадии? (например, $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$)?

Задача 1. Изучение кинетики разложения водородпероксида:

$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$ методом титрования (KMnO_4) дало следующие результаты:

	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ моль/л:	3,2	1,51	0,72	0,34	0,16
τ , мин	0	15	30	45	60

Построить кинетическую кривую разложения H_2O_2 по данным таблицы. Определить среднюю скорость реакции в интервале времени от 15 до 30 мин. Рассчитать истинную скорость реакции в начальный момент времени и через 15 минут от начала реакции.

Вопрос 4. Скорость реакции в растворе:

$30\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{V}_{10}\text{H}_{14} = 10\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 22\text{H}_2$ описывается уравнением

$v = K \cdot \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{C}_{\text{V}_{10}\text{H}_{14}}$. Каков порядок реакции?

Вопрос 5. Какие из следующих факторов: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, температура – влияют на:

а) скорость химических реакций, **б)** константу скорости реакции?

Вопрос 6. Каков физический смысл константы скорости реакции, каковы её единицы измерения (на примере рассмотренных реакций **а**, **б**, **в**) ?

К задаче 1. Рассчитать скорость реакции через 60 минут, если константа скорости реакции $k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

II. Интегральные кинетические уравнения реакций 0, 1, 2 порядков.

Задача 2. Смешали равные объемы растворов А и В одинаковой концентрации. Через 1 час в реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ прореагировало 75% А. Какое количество А (%) останется в растворе через 2 часа, если реакция имеет:

а) первый порядок по А и нулевой по В; **б)** первый порядок по обоим веществам; **в)** нулевой порядок по А и В? Определить $\tau_{1/2}$.

Вопрос 8. Реакция омыления этилацетата

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ протекает в присутствии эфирного слоя. Каков порядок реакции по этилацетату?

Вопрос 9. Какой вид имеют концентрационные кривые скорости реакций 0, 1, 2 порядков?

Задача 3. Какая масса муравьиной кислоты образуется через три часа после начала реакции, если смешать 0,6 л раствора муравьиного альдегида ($\text{C} = 0,4 \text{ моль/л}$) с 0,4 л пероксида водорода ($\text{C} = 0,6 \text{ моль/л}$) при температуре опыта 333 К. Константа скорости реакции при этой температуре равна 0,7544 л/моль·час.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], №№ 8, 16, 20, 29, 33 с. 74.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 13**.

ТЕМА 13.

Влияние температуры на скорость химической реакции.

Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

*Теории химической кинетики

Влияние температуры на скорость химической реакции.

Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 19. §§ 19.1–19.4, с. 472–481.
3. [5], с. 67–70.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Привести математическую запись:

1.1. правила Вант-Гоффа для температурного коэффициента скорости реакции ($\Delta T = 10$). Выразить γ через:

а) соотношение скоростей..... **б)** соотношение констант скоростей.....

в) соотношение времени протекания реакций при температуре T и $T+10$

• Записать формулировку правила Вант-Гоффа:

1.2. правила Вант-Гоффа при $\Delta T \neq 10$

1.3. уравнения Аррениуса (дифференциальная форма):.....

где.....

1.4. уравнения Аррениуса (интегральная форма):

где.....

1.5. уравнения Аррениуса (логарифмическая форма):, где

1.6. уравнения Аррениуса (экспоненциальная форма):....., где

1.7. уравнения Аррениуса для расчёта энергии активации:

....., где

1.8. уравнения, связывающего температурный коэффициент скорости

химической реакции (γ) и энергию активации (E_a):.....

2. Охарактеризовать влияние.

2.1. температуры на энергию активации E_a :

2.2. температуры на предэкспоненциальный множитель A :.....

2.3. энергии активации E_a на константу скорости и скорость химической реакции:.....

3. Ответить на вопросы:

3.1. В чём заключается физический смысл энергии активации?

• графическая интерпретация активационного энергетического барьера реакции:

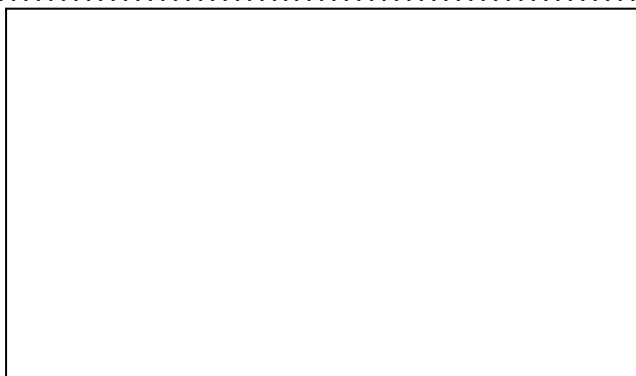
а) для экзотермической реакции; б) для эндотермической реакции.



3.2. Перечислить способы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции:.....

3.3. Дать краткую характеристику **аналитического** способа расчета энергии активации и предэкспоненциального *множителя реакции*

3.4. Дать краткую характеристику **графического** способа определения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции



4. Решить задачи.

4.1. Температура повысилась с 25 до 40°C. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если $\gamma = 2,3$?

4.2. Скорость некоторой реакции возросла в 12 раз. На сколько градусов была повышена температура, если $\gamma = 2,5$?

4.3. При повышении температуры на 70 К скорость реакции увеличилась в $3 \cdot 10^3$ раз. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

4.4. При 140°C реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для той же реакции при 20°C, если $\gamma = 2$?

4.5. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна 0,03 мин⁻¹, а при 40°C – 0,5 мин⁻¹. Вычислить энергию активации, рассчитать константу скорости при 30°C и предэкспоненциальный множитель.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. Решить задачи.

Задача 1. Константа скорости реакции гидролиза сахарозы имеет при различных температурах такие значения:

T, K	298	313	323
$K \cdot 10^3, c^{-1}$	9,67	73,4	268

Вычислить температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур: а) 313 К – 323 К; б) 298 К – 323 К.

Внимание! При решении задачи следует отметить, что гидролиз сахарозы – реакция бимолекулярная, псевдопервого порядка. Отметить также, что с изменением температуры изменяется константа скорости реакции, концентрации реагирующих веществ не являются функцией температуры.

Задача 2. Используя данные предыдущей задачи, рассчитать E_a реакции гидролиза сахарозы различными методами, включая графический.

Задача 3. Используя данные задачи 1 и 2, определить предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса при 298 К.

При решении задач 1–3 обсудить ответы на вопросы:

1. Каков физический смысл E_a , A ?
2. Можно ли графически определить A ?
3. Что показывает температурный коэффициент Вант–Гоффа?

За. Как меняется его величина с ростом E_a ? Каковы единицы измерения E_a ; предэкспоненциального множителя A (для моно- и бимолекулярных реакций)?

Задача 4. Используя данные задачи 2, определить, во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента при 298 К, если E_a реакции при этом уменьшается до 35 кДж/моль?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1.1. Решить задачи [5], №№ 46–49, 64, 66–70, 73, 75, 77, 79, 80, 82, с. 79.

1.2. Ответить на вопросы [5], №№ 10–12, с. 70.

1.3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 13***.

ТЕМА 13. *Теории химической кинетики

Цель занятия: научить студентов использовать теорию активных столкновений (ТАС) и теорию активированного комплекса (ТАК) для характеристики механизмов простых моно- и бимолекулярных реакций.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 20, с. 482–501.

1. Записать:

1.1. акт химической реакции включает:

.....
.....
.....

1.2. для реакций в какой фазе разработаны теории химической кинетики?.....

.....

1.3. ТАС:.....

.....

1.4. в теории ТАС стадия активации:.....

.....

1.5. за энергию активации в теории ТАС принимается.....

.....

1.6. уравнение Аррениуса для ТАС:.....

1.6.1. физический смысл z_0 (фактор соударений).....

.....

.....

1.6.2. роль Р (стерический фактор).....
.....
.....

2. Ответить на вопросы.

2.1. ТАК:.....
.....
.....

2.3. Активированный комплекс:.....
.....
.....

2.4. Квазиравновесие – это равновесие между.....
.....
.....

2.5. Каково время жизни активированного комплекса?.....
.....
.....

2.6. Что в теории ТАК называется реакцией активации?.....
.....

3. Записать:

3.1. константа равновесия образования активированного комплекса ($K^\#$) выражается:.....
.....

3.2. Сравнить уравнение ТАК для $k_{\text{СК}} = \chi e^{\frac{K_B T}{h}} e^{\Delta S^\# / R} e^{-E / RT}$ с уравнением ТАС для $k_{\text{СК}} = P z_0 e^{-E / RT}$ и экспоненциальной формой уравнения Аррениуса $k_{\text{СК}} = A e^{-E / RT}$ и объяснить:

а) смысл трансмиссионного коэффициента

б) смысл стерического фактора Р по теории ТАК и ТАС.....
.....
.....

3.3. Как связаны между собой константа скорости реакции $k_{\text{СК}}$ и константа равновесия реакции образования активированного комплекса $K^\#$?
.....
.....

3.4. Как связана константа скорости $k_{\text{ск}}$ с изменением термодинамических функций $\Delta G^{\circ\#}$, $\Delta H^{\circ\#}$, $\Delta S^{\circ\#}$ реакции образования активированного комплекса?

.....

3.5. Как связаны между собой теплота активации $\Delta H^{\#}$ и экспериментально определяемая энергия активации E_a для реакции первого порядка?

.....

3.6. Как можно рассчитать изменение энтропии активации $\Delta S^{\#}$?

.....

• Может ли энтропия активации быть меньше нуля?

.....

• Каков диапазон значений трансмиссионного коэффициента?

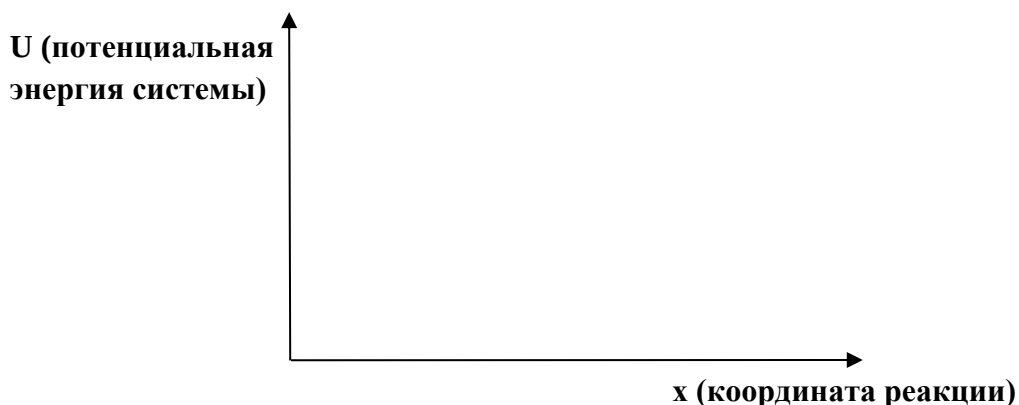
.....

• Может ли реакция 1 с $E_{a1} > E_{a2}$ протекать быстрее, чем реакция 2?

.....

4. В предложенной системе координат начертить график:

Энергетический профиль реакции $A-B + C \leftrightarrow [A \cdot \cdot B \cdot \cdot C]^{\#} \rightarrow A + B-C$



5. Решить задачи.

5.1. Константа скорости некоторой мономолекулярной газообразной реакции при $T = 473 \text{ K}$ равна $62,8 \text{ с}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель $2,5 \cdot 10^{+13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитать теплоту активации этой реакции при указанных условиях.....

.....

5.2. Предэкспоненциальный множитель мономолекулярной газовой реакции равен $1,0 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ при 473 K . Рассчитать энтропию активации этой реакции.

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ (ТАС)

Задача 1.1. Известно, что ΔH^0 реакции $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ равна -200 кДж/моль. Рассчитать E_a' продуктов, если E_a реагентов равна 10,5 кДж/моль. Учесть, что рассматриваемая реакция бимолекулярная и описывается уравнением:

$$V = A \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_3} \cdot e^{-E_a / RT}$$

(По Вант-Гоффу: $\Delta H^0_{\text{рц.}} = E_a - E_a'$, где E_a и E_a' – энергии активации реагентов и продуктов соответственно).

Задача 1.2. Рассчитать константу скорости реакции при 298 К (см. задачу 1.1.), если энергия активации реагентов E_a равна 10,5 кДж/моль, а $1g A$, вычисленный по экспериментальным данным, равен 13,7.

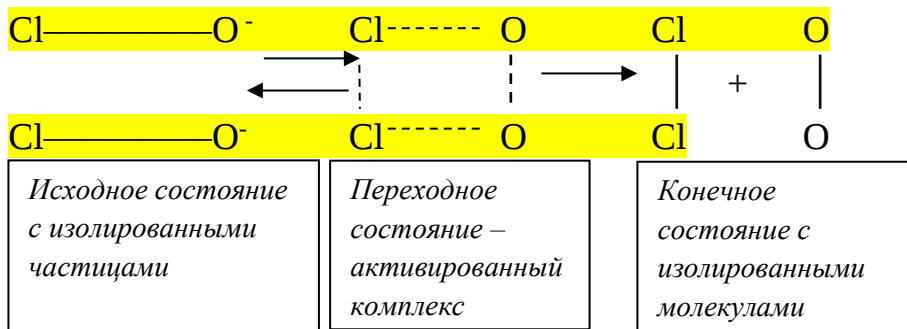
Задача 1.3. Показать графически энергетические активационные барьеры для трех бимолекулярных реакций типа $A + B \rightarrow \text{продукты}$, если известны энергии активации реагентов и энтальпии прямых реакций:

	E_a , кДж/моль	$\Delta H^0_{\text{рц.}}$, кДж/моль
1. $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	84,9	83,7
2. $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	113	113
3. $2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0,0	-138

2. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА (ТАК)

Теоретическая часть.

Представим реакцию $2\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ в виде схемы:



В активированном комплексе все четыре атома находятся на небольших расстояниях друг от друга, при этом образуется такая комбинация, при которой уменьшение устойчивости при разъединении атомов Cl и O немедленно компенсируется повышением устойчивости вследствие образования связей между атомами Cl и Cl и между атомами O и O. Это представляется возможным, если учесть значения энергий связи $E_{\text{св}}$, кДж/моль:

ClO^-	270	Разрыв химических связей в 2ClO^-
O_2	494	требуется затраты $2 \cdot 270 = 540$ кДж
Cl_2	239	эти затраты компенсируются: $(494 + 239) > 540$.

Согласно ТАК исходные вещества всегда находятся в равновесии с активированным комплексом, реакция происходит, когда активированный комплекс распадается на продукты. Поэтому скорость реакции равна произведению трех множителей:

- 1) концентрации активированного комплекса;
- 2) скорости распада активированного комплекса;
- 3) вероятности того, что в результате распада активированного комплекса получаются продукты, а не реагенты.

Механизм простой бимолекулярной реакции можно представить следующим образом:



Константа равновесия $K^\ddagger$ между реагентами и активированным комплексом может быть выражена в соответствии с ЗДМ:

$$K^\ddagger = [A \cdots B]^\ddagger / ([A] \cdot [B])$$

Следовательно:

- 1) концентрация активированного комплекса определяется соотношением $[A \cdots B]^\ddagger = K^\ddagger [A] \cdot [B]$;
- 2) скорость распада активированного комплекса $V^\ddagger$ зависит только от температуры.

Методом статистической физики найдено, что

$$V^\ddagger = \frac{K_B \cdot T}{h} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h}, \text{ где } K_B - \text{постоянная Больцмана, } h - \text{постоянная Планка;}$$

N_A – число Авогадро

- 3) вероятность того, что в результате распада образуются продукты, а не реагенты, отражает некоторый коэффициент χ ("каппа", трансмиссионный коэффициент), для большинства реакций принимающий значения от 0,5 до 1,0. Таким образом, полная скорость реакции определяется уравнением:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = \chi \cdot \frac{K_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B] \text{ и для реакции второго порядка}$$

$$K_2 = \chi \cdot \frac{K_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger.$$

Термодинамическая интерпретация выражения для константы скорости:

Из II начала термодинамики: $-RT \ln K^\ddagger = \Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S^{0\ddagger}$

$$k_{\text{ск}} = \chi \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G^{0\ddagger}/RT} = \chi \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S^{0\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{0\ddagger}/RT}$$

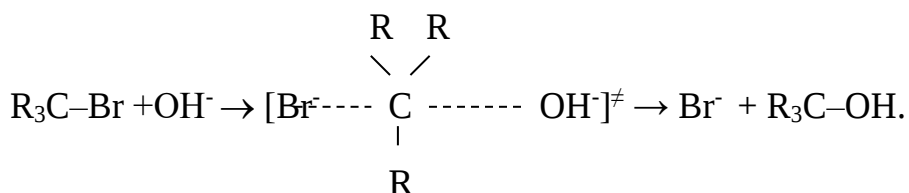
$\Delta H^{0\ddagger}$ – энтальпия активации, близка по значению E_a ($E_a = \Delta H^{0\ddagger} + RT$; $\Delta H^{0\ddagger} \gg RT$; $e^{-\Delta H^{0\ddagger}/RT} = e \cdot e^{-E_a/RT}$). Скорость реакции тем ниже, чем выше энергия активации. Скорость реакции выше при большой энтропии активации. Энтропия активации в бимолекулярных реакциях имеет почти всегда большое отрицательное значение, потому что образование комплекса на основе двух реагентов приводит к уменьшению энтропии.

Если вычисленная энтропия активации положительна, то это означает, что следует отвергнуть любой механизм реакции, включающий образование высокоупорядоченного активированного комплекса.

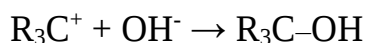
Задача 2.1. В зависимости от природы радикала R реакция замещения

$R_3C-Br + OH^- \rightarrow Br^- + R_3C-OH$ осуществляется по двум различным механизмам:

а) S_N2 – замещение (S – Substitution) нуклеофильное (N – nucleophilie) – "любящие ядро" – Льюисовы основания Br^- и OH^- "любят" карбониевый ион R_3C^+ , в реакции принимают участие 2 частицы:



б) S_N1 – замещение нуклеофильное; в реакции (в стадии, определяющей скорость) принимает участие одна частица:



Охарактеризуйте энтропию активации в каждом случае.

3. Дополнительные вопросы и задачи.

3.1. Как изменяется при постоянной температуре энтальпия реакции при изменении энергии активации прямой реакции?

3.2. Благоприятствуют ли быстрому протеканию реакции большая положительная энтальпия активации и большая положительная энтропия активации?

3.3. Почему варка яйца вкрутую занимает больше времени на горе высотой 4000 м, чем в городе, находящемся на высоте 250 м над уровнем моря?

3.4. Вычислить энергию активации реакции, скорость которой при повышении температуры от 27 до 37°C возрастает в 2 раза.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5] №№ 67, 73, 90, с. 81.

2. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 14**.

ТЕМА 14.

Формальная кинетика некоторых сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные реакции *Цепные, фотохимические, ферментативные реакции

Формальная кинетика некоторых сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные реакции

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1] Глава 18. §18.4., с. 464–471.

Глава 21. §§ 21.2–21.4, с. 514–519.

Домашнее задание для самоподготовки

I. Охарактеризовать типы и кинетику сложных реакций (кратко).

1.1. Обратимые реакции – это реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.....

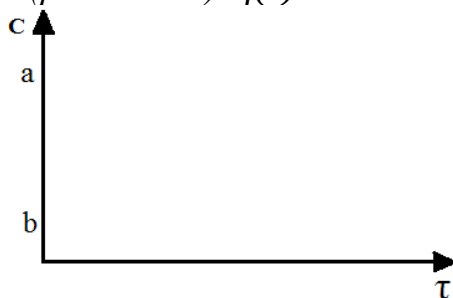
Привести примеры

1.2. Записать дифференциальное уравнение скорости (dx/dt) обратимой мономолекулярной реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$
....., где.....

1.3. Записать ЗДМ для $K_{\text{равн.}}$ обратимой реакции.....,
где.....

1.4. Построить графики 1) и 2) в предложенной системе координат:

$C(\text{реагентов}) = f(\tau)$



1) $a - x_{\infty} = f(\tau)$

2) $b + x_{\infty} = f(\tau)$

2.1. Параллельные реакции – такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях.

Пример: а) $KClO_3 \rightarrow KCl + 3/2O_2$

б) $KClO_3 \rightarrow 3/4KClO_4 + 1/4KCl$

2.2. Общая скорость реакции v равна,
где.....

2.3. Записать дифференциальное кинетическое уравнение мономолекулярной параллельной реакции.....
.....

2.4. Записать интегральное кинетическое уравнение мономолекулярной параллельной реакции.....

2.5. Отношение скоростей по двум направлениям параллельной реакции равно:.....

2.6. Как связано отношение уменьшения концентрации вещества А по двум направлениям к моменту времени τ с константами скоростей по этим направлениям?.....

3.1. Последовательные реакции – это реакции, которые протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии.

Привести пример получения цис-дихлородиаминоплатины(II).....

3.2. Привести схему последовательной реакции (в общем виде) на примере мономолекулярных реакций.....

....., где.....

3.3. Дифференциальные кинетические уравнения двух последовательных реакций первого порядка $A \rightarrow B \rightarrow D$ имеют вид:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A; \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B; \quad \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B$$

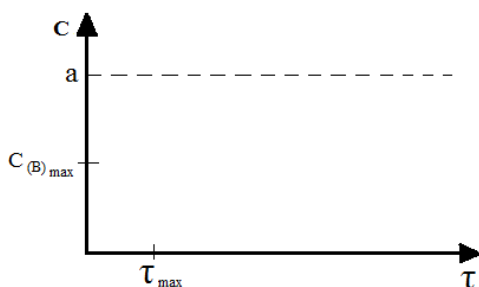
Записать уравнение кинетической кривой:

а) концентрация исходного вещества $C(A) = f(t)$

б) концентрация промежуточного вещества $C(B) = f(t)$

в) концентрация конечного продукта $C(D) = f(t)$

3.5. Построить графики а); б); в) в предложенной системе координат: $C=f(\tau)$



а) $a-x$ (или C_A) = $f(\tau)$; б) $x-y$ (или B) = $f(\tau)$; в) y (или D) = $f(\tau)$

3.6. Время образования максимального количества промежуточного соединения B равно....., где.....

** Прохождение кривой $x-y$ (или B) = $f(\tau)$ через максимум означает, что вещество B сначала накапливается, а потом расходуется. Высота макс и время его достижения могут быть самыми разными.*

3.7. Максимальная концентрация $C_{\max}(B)$ промежуточного вещества B зависит от:

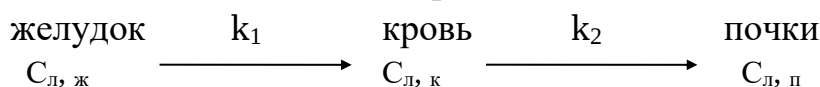
3.8. Период индукции – это.....

Самостоятельно: на графике $C=f(\tau)$ привести кривую накопления продукта D с ярко выраженным периодом индукции.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь и выведение (элиминация) из крови в почки.



Построить кинетические кривые изменения концентрации исходного вещества, промежуточного вещества и конечного продукта данной последовательной реакции. Привести дифференциальные кинетические уравнения для каждой кривой.

Задача 1.1. Известно, что время достижения максимальной концентрации лекарственного препарата в крови не зависит от дозы, а определяется только соотношением между константами всасывания (k_1) и элиминации (k_2) препарата:

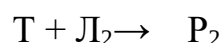
$$t_{\max} = \ln(k_1 / k_2) / (k_1 - k_2)$$

Рассчитать $t_{\max}$, если $k_1 = 0,5 \text{ ч}^{-1}$, а $k_2 = 0,05 \text{ ч}^{-1}$.

Задача 1.2. Время достижения максимальной скорости экскреции препарата не зависит от величины константы экскреции, а определяется тем же соотношением, что и $t_{\max}$ в задаче 1.1. Воспользовавшись кинетическими кривыми, укажите время, которое соответствует точке перегиба на кривой процесса элиминации лекарства в почки

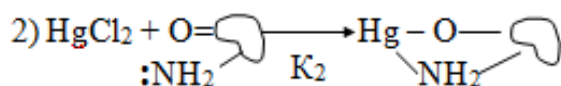
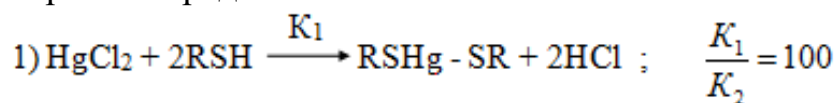
2. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В параллельных (конкурирующих) реакциях одно вещество реагирует параллельно с несколькими реагентами: $T + Л_1 \rightarrow P_1$



T – токсикант; $Л_1, Л_2$ – антидоты; P_1, P_2 – продукты параллельных реакций

Вопрос 2.1. Известно, что константа скорости реакции взаимодействия ртути (II) с антидотом, содержащим тиоловую группу, в 100 раз выше, чем константа скорости реакции между ртуть (II) и бидентатным антидотом, содержащим кислород и азот. Какой антидот предпочтительнее использовать при отравлениях сулемой? Считать рассматриваемые реакции реакциями первого порядка.



3. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются **сопряженными**. Реакция, характеризующаяся $\Delta G_{\text{рц.}} > 0$, протекает при сопряжении с реакцией, для которой $\Delta G_{\text{рц.}} < 0$. При этом сумма величин $\Delta G_{\text{рц.}}$ ($\sum \Delta G_{\text{рц.}}$) для всех стадий сопряженных реакций отрицательна.

Задание 3.1. Составьте схемы, демонстрирующие сопряжённые процессы:

- а) синтез АТФ; б) гликолиз (окисление глюкозы).

4. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Задание 4.1. В обратимой реакции первого порядка $A \leftrightarrow B$ константы скорости прямой и обратной реакций равны 300 с^{-1} и 100 с^{-1} . Начальная концентрация вещества А составляет 0,1 моль/л. Определить константу равновесия данной реакции, ΔG^0 реакции, равновесные концентрации веществ А и В. Построить кинетические кривые изменения концентраций веществ А и В.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], № № 91–95, с. 83.
2. Ответить на вопросы [5], № № 14–16, с. 71.
3. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 14***.

ТЕМА 14. *Цепные, фотохимические, ферментативные реакции

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. Глава 21. §§ 21.2–21.4, с. 514–519.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий.

1.1. Радиационно-химические процессы –

1.2. Цепные реакции –

Примеры.....

- 1.3. Активные свободные радикалы.....**

**Возникновение радикалов может происходить под действием различных источников активации: а) термическое разложение, б) действие света, в) действие проникающих излучений – рентгеновского, ультразвука, г) действие электрического разряда*
- 1.4. Неразветвленная цепная реакция:.....**

Примеры.....
** Зарождение или инициирование цепи – валентно насыщенные молекулы при столкновениях с другими молекулами распадаются на свободные радикалы.*
Продолжение (развитие) цепи – совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов.
Обрыв цепи – стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала
Причины исчезновения свободных радикалов:.....

- 1.5. Разветвленная цепная реакция:.....**

Примеры.....
- 1.6. Фотохимическая реакция:.....**

Примеры.....
- 1.7. Первичный фотохимический процесс.....**

- 1.8. Вторичный фотохимический процесс.....**

- 1.9. Фотосенсибилизация.....**

- 1.20. Квантовый выход γ, где.....**

- 2. Ответить на вопросы.**
- 2.1. Какова схема неразветвленной цепной реакции ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) с химической активацией?.....**

- 2.2. Какова схема неразветвленной цепной реакции ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) с фотохимической активацией?.....
-
- 2.3. Каков механизм разветвленной цепной реакции ($\text{H}_2 + \text{O}_2$)?.....
-
- 2.4. Каковы причины, вызывающие обрыв цепи?.....
-
- 2.5. Какова формулировка закона фотохимии Гротгуса?.....
-
- 2.6. Как записывают: а) в экспоненциальной, б) в логарифмической форме закон Ламберта-Бугера-Беера?.....
-
- 2.7. Записать закон химической эквивалентности Штарка – Эйнштейна
-
- 2.8. Из каких этапов состоит фотохимическая реакция?.....
-
- 2.9. Влияет ли температура на протекание первичных фотохимических процессов?.....
- 2.10. Каковы стадии фотохимической реакции разложения HI ?.....
-
- 2.11. Квантовый выход γ данной реакции:
- а) больше 1; б) меньше 1; в) равен 1?.....
- 2.12. Как можно записать (схематически) простейшую ферментативную реакцию?....., где
-
- Какая стадия является лимитирующей?
 - Записать основной постулат химической кинетики:
 - а) для лимитирующей стадии
 - б) для реакции в целом.....
3. Записать кинетическое уравнение Михаэлиса-Ментен для стационарной скорости v ферментативной реакции.....

....., где
 K_M –
 $C(E)_0$ –
 $C(S)$ –

3.1. Записать кинетическое уравнение Михаэлиса-Ментен для скорости ферментативной реакции с учетом максимальной скорости процесса v_{max}

3.2. Каков физический смысл константы Михаэлиса (K_M)?.....

3.3. Записать кинетическое уравнение для скорости ферментативной реакции
а) при малых концентрациях субстрата S : $C(S) \ll K_M$

• Каков порядок реакции относительно концентрации субстрата?.....

б) при больших концентрациях субстрата S : $C(S) \gg K_M$

• Каков порядок реакции?.....

• Зависит ли скорость реакции от концентрации субстрата?.....

в) при промежуточных концентрациях субстрата S ?.....

3.4. Постройте график зависимости стационарной скорости ферментативной реакции v от концентрации субстрата $C(S)$.



3.5. Как по графику можно определить: **а)** v_{max} ?.....

б) K_M ?.....

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Решить задачи [5], № № 96, 97, с. 84.
2. Ответить на вопросы [5], №№ 17–21, 43, 44, 46, с. 71–72.
3. Подготовиться к контрольной работе № 4. «Кинетика химических реакций» (ТЕМА 15).

ТЕМА 15. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №4 **«Кинетика химических реакций»**

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Главы: 18; 19; 20, §20.1; 21, §§21.2, 21.4; 24, §§ 24.2–24.3, 24.5.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 4. [5], с. 84–85.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 4.

[5] с. 73–84. **Образцы решений:** [5] с. 63–70.

5. Проработать образец варианта контрольной работы № 4 (см. Приложение).

Для допуска к контрольной работе необходимо подписать результаты самостоятельной работы по соответствующим разделам Рабочей тетради у группового преподавателя

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по курсу физической и коллоидной химии в 3-м семестре обучения включает 4 лабораторных модуля. Работа в каждом лабораторном модуле проходит на протяжении трех занятий:

1. Семинар по теме лабораторного модуля.
2. Допуск и выполнение лабораторной работы.
3. Защита лабораторного модуля.

Студентом в обязательном порядке выполняется в полном объёме одна лабораторная работа, выполнение второй лабораторной работы – на усмотрение группового преподавателя.

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории 2-х лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ I «ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЭКСТРАКЦИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «Термодинамика химического равновесия», овладеть теоретическими основами термодинамики фазовых равновесий трёхкомпонентных систем. Ознакомиться с теоретическими основами одного из инструментальных методов спектрального анализа – фотометрическим методом. Овладеть методикой работы фотоэлектроколориметра.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- на основе измерения оптической плотности исследуемого раствора количественно рассчитать химическое равновесие;
- поставить эксперимент для изучения фазового равновесия экстракционно-фотометрическим методом и провести расчёты количественного распределения третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 5, §§ 5.1–5.4, 5.6–5.10, с. 124–143, 147–161.
[5], с. 9–16.
[6], с. 16–62.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

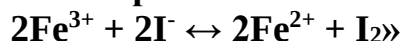
1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по ТЕМАМ 2; 7*(с. 22; 61).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 20–40; 48–53.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля I

1. Проработать материал [6], с. 19–46 к работе I-1
[6], с. 47–55 к работе I-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа I–1

«Изучение химического равновесия на примере реакции:



Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 19–20.

1. Цель работы.....
.....

2. Какие системы являются равновесными? Что такое равновесный состав? Как количественно оценивается химическое равновесие в идеальной и реальной системах?

.....
.....
.....
.....

3. Как рассчитать константы равновесия K_c , K_a ?.....

.....
.....

4. Какой спектральный метод анализа используется в работе для определения равновесной концентрации диоксида

.....

5. В какой области спектра электромагнитных волн работает ФЭК? Для чего предназначен светофильтр?.....

.....

6. Закон поглощения света.....

.....

7. Понятия оптическая плотность и пропускание раствора, их взаимосвязь.

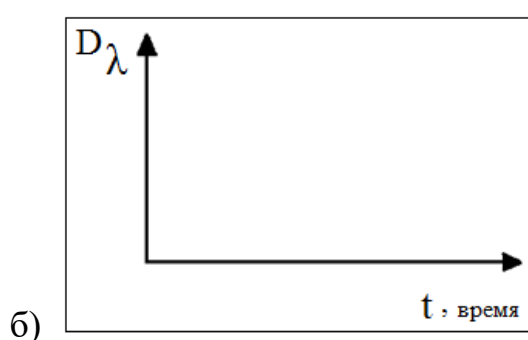
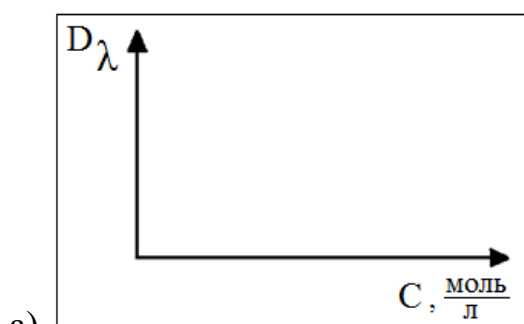
.....

.....

8. Что такое молярный коэффициент поглощения, его размерность и значение в данном эксперименте?.....

.....

9. Графическая интерпретация закона Ламберта–Бугера–Беера (а):.....



10. Как изменяется оптическая плотность раствора от времени в ходе эксперимента? Предложить график зависимости $D_\lambda = f(t)$ (б)

11. При какой длине волны проводится эксперимент?.....

12. Концентрация какого из участников реакции определяется фотоэлектроколориметрически?.....

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Объект исследования:.....

.....

Оборудование и реактивы:.....

.....

.....

Сущность работы (кратко):

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....

.....

.....

.....

.....

Объёмы растворов: $V(\text{FeCl}_3)$ ____ мл; $V(\text{KI})$ ____ мл

(по указанию преподавателя)

Таблица 1.

Результаты измерений оптической плотности раствора ($\lambda = 440$ нм)

D_λ											
t, мин											

Обработка экспериментальных данных.

Задание 1. Построить кинетическую кривую оптической плотности $D_\lambda = f(t)$ изученной реакции (*на миллиметровой бумаге!*).

График 1. Кинетическая кривая изменения оптической плотности D_λ для реакции: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Место для графика

$D_{\lambda, \max}$ раствора =

Расчет равновесных концентраций участников реакции, моль/л:

$[I_2]$:.....

.....

$[Fe^{2+}]$:.....

.....

$[Fe^{3+}]$:.....

.....

.....

$[I^-]$:.....

.....

.....

Результаты расчётов занести в таблицу 2.

Таблица 2

Молярная концентрация, моль/л	Fe^{3+}	I^-	Fe^{2+}	$I_{2(aq)}$
Рабочая, моль/л			-	-
Вступило/образовалось, моль/л				
Равновесная, моль/л				

Расчёт значения константы равновесия K_c по экспериментальным данным.

ЗДМ для K_c изучаемой реакции.....

Расчёт теоретического значения константы равновесия K_a по справочным данным ([6], с. 133–139). Результаты расчетов занести в таблицу 3.

Таблица 3

	Fe^{3+}	I^-	Fe^{2+}	$I_{2(aq)}$	
$\Delta H^0_{обр.,}$ кДж/моль					$\Delta H^0_{рц.,}$ кДж =
$S^0_{обр.,}$ Дж/мольК					$\Delta S^0_{рц.,}$ Дж/К =
$\Delta G^0_{обр.,}$ кДж/моль					$\Delta G^0_{рц.,}$ кДж =

Расчёт:

$\Delta H^0_{рц.}$

$\Delta S^0_{рц.}$

$\Delta G^0_{рц.}$ (по основному термодинамическому тождеству):.....

$\Delta G^0_{рц.}$ (по следствию из закона Гесса):.....

$\ln K_a =$

Расчет K_a :

Задание 2. $K_a =$; $K_c =$ []

Задание 3. $\delta, \%$ =

Выводы:

.....

Решить задачи.

1. Задача № 20 [6], с. 60.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Задача № 22.1 [6], с. 60.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Лабораторная работа I–2

«Изучение гетерогенного равновесия на примере определения константы распределения диийода в системе хлороформ–вода»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 47–48.

1. На каком условии фазовых равновесий основан вывод закона распределения Нернста?.....

.....

2. Какие факторы влияют на соблюдение закона распределения Нернста?

.....

.....

3. От каких факторов зависит константа распределения?.....

.....

.....

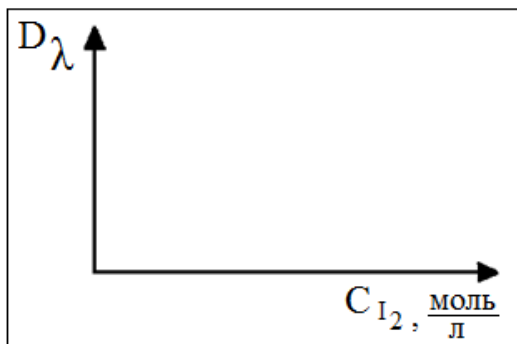
4. Метод экстракции, его задачи.

.....

.....

.....

5. Какие требования предъявляются к экстрагенту?
6. Напишите уравнения для однократной и многократной экстракции.
.....
.....
7. Какая экстракция эффективнее: однократная или дробная?
.....
8. Как рассчитать массу экстрагируемого вещества в первоначальном объёме до и после: а) однократной б) n – кратной экстракции?
.....
.....
.....
9. Коэффициент распределения (формула для расчёта). В каких случаях он используется в экстракционной практике?
.....
.....
.....
10. Факторы, влияющие на коэффициент распределения.....
.....
.....
11. С помощью какого метода определяют равновесную концентрацию I_2 в водной фазе до и после экстракции, принцип метода?
.....
.....
.....
12. При какой длине волны и почему проводятся измерения?
.....
.....
13. Записать закон поглощения света Ламберта–Бугера–Беера.
.....
14. Оптическая плотность D (или D_λ) – это
15. Каков характер зависимости D_λ от концентрации определяемого вещества?.....
- Показать графически: $D_\lambda = f(C_{I_2})$



17. Молярный коэффициент погашения, факторы, от которых он зависит.
 Значение коэффициента для I_2

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объекты исследования:

Оборудование и реактивы:

.....

Сущность работы (кратко):

.....

Методика эксперимента (кратко):

.....

Объёмы растворов: $V(I_{2,\text{водный}})$ ____ мл $V(CHCl_3)$ ____ мл

(по указанию преподавателя)

Время экстракции ____ мин.

Результаты эксперимента занести в таблицу 4.

Таблица 4.

Результаты измерений оптической плотности D_λ раствора ($\lambda = 440$ нм)

D _λ до экстракции				C(I ₂ водн.), моль/л до экстракции	D _λ после экстракции				C(I ₂ водн.), моль/л после экстракции
1	2	3	Среднее значение		1	2	3	среднее значение	

Обработка экспериментальных данных.

Расчёт:

1. $C_0(I_2/H_2O)_{\text{до экстракции}} = \dots\dots\dots$

2. $C(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

Результаты расчёта занести в таблицу 4.

3. $n_0(I_2/H_2O)_{\text{до экстракции}} = \dots\dots\dots$

4. $n(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

5. $n(I_2/CHCl_3)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

6. $C(I_2/CHCl_3)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

7. $K(I_2)_{CHCl_3/H_2O} = \dots\dots\dots$

8. Справочная величина $K(I_2)_{CHCl_3/H_2O} = \dots\dots\dots$

9. $\delta, \% = \dots\dots\dots$

10. $\frac{n(I_2/CHCl_3)}{n_0(I_2/H_2O)} = \dots\dots\dots$

11. $m(I_2/H_2O)_{\text{после экстракции}} = \dots\dots\dots$

Выводы: $\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

Решить задачи.

Задача № 30 [6], с. 60.

Дано

Решение

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

Задача № 31 [6], с. 61.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ II «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала курса физической и коллоидной химии по темам: «Фазовые равновесия», «Коллигативные свойства растворов», получить практические навыки по постановке эксперимента для определения величины изотонического коэффициента криометрическим методом, определения состава бинарной смеси лекарственных веществ по диаграмме плавления, научиться обрабатывать результаты проведенного эксперимента.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- расчёт изотонического коэффициента по экспериментально полученным температурам замерзания раствора и растворителя;
- построение диаграммы плавления по данным термического анализа, определение состава смеси по диаграмме.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 8, §§ 8.1–8.2.1, Глава 12, 12.1–12.5, с. 220–222, 286–298.

[5], с. 27–33.

[6], с. 63–83.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМЕ 5, 5*** (с. 35–38, 40–43).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 64–71.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля II

1. Проработать материал [6], с. 64–76 к работе **II-1**
[6], с. 66–71, 76–81 к работе **II-2**
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа II–1
«Определение величины изотонического коэффициента
криометрическим методом»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 72.

- 1. Цель работы.**.....
.....
.....
- 2. Как будет изменяться температура раствора в процессе его охлаждения? Какое показание термометра принимают за температуру кристаллизации раствора?**.....
.....
- 3. Почему при достижении температуры кристаллизации следует сразу же вынуть внутренний сосуд криометра из охлаждавшейся смеси?**
.....
.....
- 4. От каких факторов и как зависит давление насыщенного пара над жидкостью?**.....
.....
- 5. Как изменится давление насыщенного пара при растворении в данном растворителе нелетучего вещества?**.....
.....
.....
- 6. Как определить молярную массу растворенного вещества по результатам криометрических измерений?**.....
.....
.....
- 7. Закон Вант-Гоффа для осмотического давления**
.....
- 8. Какими методами можно определить осмотическую концентрацию раствора, относительную молекулярную массу, изотонический коэффициент, степень ионизации растворенного вещества?**.....
.....
.....
- 9. В чем физический смысл изотонического коэффициента?**
.....
.....

10. Решить задачу.

Раствор, содержащий 3,9 г одноосновной карбоновой кислоты в 50 г бензола, имеет температуру кипения на 1,7° выше, чем чистый бензол. При 17°С осмотическое давление раствора, содержащего 0,375 г кислоты в 1 л бензола, равно 7,8 кПа. Кроме того, для нейтрализации 0,5 г той же кислоты необходимо затратить 43,0 мл 0,1 моль/л NaOH. Принимая во внимание, что эбулиоскопическая постоянная бензола равна 2,53 К·кг/моль, объяснить данные, представленные в задаче.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Экспериментальная часть

Объект исследования:

Оборудование и реактивы:

Методика эксперимента (кратко):.....

а) определение температуры кристаллизации растворителя

.....

.....

.....

.....

б) определение температуры кристаллизации растворителя из раствора

.....

.....

.....

Таблица 1.

Результаты криометрических измерений

Растворитель – H₂O

№	t, мин	1	2	3	4	5	6	7	...	...	...	...
1	t, °C											
2**	t, °C											
3**	t, °C											

Раствор KCl, ω(KCl) = 5%

№	t, мин	1	2	3	4	5	6	7	...	...	...	...
1	t, °C											
2**	t, °C											
3**	t, °C											

Обработка экспериментальных данных

Задание 1. Построить кривые охлаждения t^0 , $C - t$, время (мин.) для воды и для раствора калия хлорида (графики должны быть построены на одном листе миллиметровой бумаги, в одной системе координат). По графику определить $\Delta T_{\text{крист.}}$.

График 1. Кривые охлаждения воды и раствора хлорида калия:

t^0 , $C - t$, время (мин)



$\Delta T_{\text{крист.}} = \dots\dots\dots$

Задание 2. Расчет величины изотонического коэффициента.

Расчет моляльной концентрации раствора KCl ($\omega(\text{KCl}) = 5\%$)

.....
.....

Расчет теоретического значения $\Delta T_{\text{кристаллизации}}$ 5% раствора KCl

.....
.....

Расчет величины изотонического коэффициента:

$i = \Delta T_{\text{крист.}}(\text{эксперим.}) / \Delta T_{\text{крист.}}(\text{теорет.})$

$i = \dots\dots\dots$
.....

Задание 3.

Расчет осмотического давления исследуемого раствора:

а) при температуре опыта.....
.....

б) при 37°C
.....

в) является ли исследуемый раствор гипотоничным, гипертоничным или изотоничным плазме крови? ($\pi_{\text{плазмы крови}} = 745 \text{ кПа}$).....

Выводы: а) Сравнить рассчитанное и экспериментальное значения изотонического коэффициента KCl

б) Объясните подъем температуры у переохлажденной жидкости на основании значения теплоты кристаллизации воды.....

Решить задачу. Одинаковое количество вещества X растворено в равных объемах бензола и (отдельно) воды. В бензольном растворе вещество находится в молекулярном виде и приводит к понижению температуры замерзания на 1,28 К. В водном же растворе вещество полностью диссоциировано на ионы и понижает температуру замерзания на 1,205 К. Определите изотонический коэффициент и число ионов, образующихся из 1 молекулы вещества X в водном растворе.

Дано.....Решение.....

Лабораторная работа II–2

«Диаграмма плавления бинарной смеси: аспирин–амидопирин»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 76–77.

1. Какую зависимость показывает диаграмма плавления?

.....

2. Какие данные необходимы для построения диаграммы плавления, какие из них определяются экспериментально?

.....

3. Как определяют температуры плавления индивидуальных веществ и их смесей?
-
-
4. Почему необходимо плотно заполнять капилляр исследуемым веществом?
-
-
5. Почему в работе используются две масляные бани?
-
-
6. Почему примеси снижают температуру плавления вещества?
-
-
-
7. Как отличить эвтектическую смесь от смеси любого другого состава?
-
-

8. Решить задачи.

Задача 8.1. Фазовая диаграмма для системы магний-медь при постоянном давлении показывает, что образуется два соединения: MgCu_2 с точкой плавления 800°C и Mg_2Cu с точкой плавления 580°C . Медь плавится при 1085°C , а магний при 648°C . Диаграмма имеет три эвтектики с содержанием Mg по массе 3,4% (680°C), 34% (560°C) и 65% (380°C). Построить фазовую диаграмму. Найти число степеней свободы для каждой области и для каждой эвтектической точки.



.....

.....

.....

.....

Задача 8.2. Построить фазовую диаграмму для таллия и ртути, нанося на график точки замерзания в зависимости от состава (в масс. %). Для построения имеются следующие данные: Hg плавится при 39°C, соединение Tl_2Hg_5 при 15°C, Tl при 303°C. Таллий понижает точку замерзания ртути до -60°C при содержании 8 масс. % Tl; эвтектическая точка для Tl и Tl_2Hg_5 соответствует температуре 0,4°C и содержанию 41 масс. % Tl. Перечислить имеющиеся фазы и найти число степеней свободы для каждой области и для эвтектической точки.



.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объекты исследования:

.....

Оборудование и реактивы:

.....

Методика эксперимента (кратко):

.....

Таблица 2.

**Результаты измерений температуры плавления
лекарственных веществ и их смесей**

Состав смеси		t_s (начало плавления)	t_l (конец плавления)
аспирин, ω%	амидопирин, ω%		
100	0		
90	10		
80	20		
70	30		
60	40		
50	50		
40	60		
30	70		
20	80		
10	90		
0	100		

Обработка экспериментальных данных

Задание 1. Постройте диаграмму плавления в координатах «температура плавления $T_{пл.}$ – состав». Для этого на график наносят точки t_s и t_l , соответствующие исследуемым смесям. Через точки t_s проводят **прямую** – линию солидуса – параллельно оси абсцисс, а через точки t_l – линии ликвидуса.

Место для графика

Выводы

Задание 1. Рассчитать число степеней свободы для каждой области, линии и эвтектической точки диаграммы плавкости.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задание 2. На основе построенной диаграммы плавкости охарактеризовать возможность образования химических соединений в твердой фазе исследуемой системы.

.....

.....

.....

.....

Задание 3. Решить задачи.

Задача 1. При атмосферном давлении диэтиланилин кипит при температуре 489 К. До какого значения надо снизить внешнее давление, чтобы температура кипения уменьшилась до 463 К. Средняя теплота испарения данного вещества в указанном интервале температур составляет 48,5 кДж/моль.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача 2. Бензол и п-ксилол образуют идеальную смесь. Смесь, состоящая из 117 г бензола и 98 г п-ксилола, находится при температуре 323 К. При этой температуре давление пара чистого бензола равно 5864 Па, а пара чистого п-ксилола 6561 Па. Определить давление и состав пара над смесью.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ III «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «Электрохимические равновесия», овладеть теоретическими основами термодинамики электрохимических равновесий. Освоить компенсационный метод измерения ЭДС гальванического элемента и окислительно-восстановительного потенциала отдельно взятого электрода.

Уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- Расчёт константы редокс-равновесия ($K_{\text{равн.}}$).
- Расчет изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ОВР}}$ по экспериментально полученным значениям ЭДС.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], Глава 16, §§ 16.1–16.5, с. 381–406.
Глава 17, §§ 17.1–17.4, с. 407–419.
[5], с. 46–47.
[6], с. 83–113.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМЕ 10** (с. 79–86).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 83–96; 101–104.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля III

1. Проработать материал [6], с. 85–99 к работе III-1
[6], с. 100–107 к работе III-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа III–1

«Измерение ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби, определение потенциала металлического электрода»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 86–87.

1. Устройство гальванического элемента Даниэля–Якоби.
 - Понятие «катод».....
 - Электродная реакция на катоде.....
 - Понятие «анод».....

- Электродная реакция на аноде.....
- Суммарная электрохимическая реакция.....
- Расчет ЭДС элемента Даниэля–Якоби по уравнению Нернста.....

2. Стандартная ЭДС элемента Даниэля–Якоби, её расчёт.....

связь с константой равновесия электрохимической реакции.....

3. Уравнение Нернста для расчета потенциала отдельного электрода (на примере медного и цинкового электродов)

4. Какие растворы и каких концентраций будут использованы для определения ЭДС элемента Даниэля–Якоби?.....

5. Что означает двойная черта в условной схеме гальванического элемента?

6. С какой целью будет использован сереброхлоридный электрод в работе?

7. Значение потенциала насыщенного сереброхлоридного электрода $\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас})} =$

8. Значение потенциала стандартного сереброхлоридного электрода $\varphi^0_{Cl^-/AgCl, Ag,} =$

9. Условная запись гальванического элемента для определения потенциала отдельного электрода:

медного:

цинкового:

• Как рассчитать этот потенциал на основе экспериментальных данных?

10. Привести условную запись гальванического элемента Даниэля–Якоби и рассчитать ЭДС этого элемента при концентрациях растворов $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, равных по 0,1 моль/л.....

11. Цинковый электрод погружен в раствор ZnSO_4 с $C = 0,1$ моль/л. Вычислить, как изменится потенциал цинкового электрода, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 и 100 раз.

.....
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....
.....
.....

Реактивы:.....

.....
.....
.....

Приборы:.....

.....
.....
.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....
.....
.....
.....
.....

К заданию 1.

Расчёт теоретической величины ЭДС (таблица 1)

.....
.....
.....
.....
.....

К заданию 2.

Расчёт теоретической величины потенциала электрода ($\varphi_{\text{теор.}}$) (таблица 2).....

.....
.....
.....
.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного) равен.....

Расчёт теоретической величины ЭДС (таблица 2)

.....

.....

.....

.....

.....

Задание 1. Измерение ЭДС элемента Даниэля–Якоби

Таблица 1.

Результаты измерений ЭДС гальванического элемента Даниэля–Якоби

Условная запись электрохимической цепи	$E_{\text{теорет.}}, \text{В}$	$E_{\text{эксперимент.}}, \text{В}$	Относительная погрешность
$\text{Cu, Zn/ZnSO}_4 (0,1 \text{ моль/л}) // \text{KCl/CuSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			
$\text{Cu, Zn/ZnSO}_4 (0,1 \text{ моль/л}) // \text{KCl/CuSO}_4 (0,01 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			
$\text{Cu, Zn/ZnSO}_4 (0,01 \text{ моль/л}) // \text{KCl/CuSO}_4 (0,1 \text{ моль/л})/\text{Cu}$			

Задание 2. Определение потенциала отдельного электрода

Таблица 2.

Результаты измерений ЭДС гальванических цепей с сереброхлоридным электродом в качестве электрода сравнения

Условная запись электрохимической цепи	$E_{\text{теор.}}, \text{В}$	$E_{\text{эксп.}}, \text{В}$	φ , вычисленное из значений $E_{\text{эксп.}}, \text{В}$	Относительная погрешность, %
а) $\text{Cu, Ag, AgCl KCl CuSO}_4 (C=1 \text{ моль/л})/\text{Cu}$				
б) $\text{Cu, Ag, AgCl KCl CuSO}_4 (C=0,1 \text{ моль/л}) \text{Cu}$				
в) $\text{Cu, Zn ZnSO}_4 (C=1 \text{ моль/л}) \text{KCl AgCl, Ag Cu}$				
г) $\text{Cu, Zn ZnSO}_4 (C=0,1 \text{ моль/л}) \text{KCl AgCl, Ag Cu}$				

Обработка экспериментальных данных:

Расчет $\varphi_{\text{экспер.}} (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$:

а).....

.....

б).....

Расчет $\varphi_{\text{экспер.}}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})$:

а).....
.....
б).....

Относительная погрешность измерений ($\delta, \%$).....
.....
.....

Выводы:
.....
.....

Решить задачи

Задача № 10 [6], с. 109.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

Задача № 12 [6], с. 110.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....

Лабораторная работа III–2

**«Определение окислительно-восстановительного потенциала системы
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ »**

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 100–101.

1. Редокс-электроды –
.....
простые.....,
примеры.....
сложные.....,
примеры.....

2. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал электрода.....

.....,
физический смысл.....

3. Электроды сравнения

4. Сереброхлоридный электрод, условная запись

• Значение потенциала электрода, заполненного насыщенным раствором KCl

5. Расчет теоретического значения редокс-потенциала $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

6. Расчет ЭДС гальванического элемента.....

7. Рассчитать отношение активностей ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , если потенциал платинового электрода, опущенного в водный раствор FeCl_3 и FeCl_2 равен 0,783 В при 298 К.

8. Рассчитать значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 мл растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрациями 0,01 моль/л и 0,05 моль/л соответственно.

9. Вычислить ЭДС элемента:

$\text{Pt} \mid a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}, a(\text{Fe}^{3+}) = 0,4 \text{ моль/л} \parallel a(\text{Fe}^{3+}) = 0,5 \text{ моль/л}, a(\text{Fe}^{2+}) = 0,04 \text{ моль/л} \mid \text{Pt}$

Экспериментальная часть

Цель работы:

Реактивы:

Приборы и оборудование:

Методика эксперимента (кратко):.....

1. Приготовление рабочих растворов

Расчёт рабочих концентраций компонентов раствора: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (в соответствии с таблицей 1).

1	2
3	4
5	6
7	8
9	10

Результаты расчётов занести в таблицу 1.

2. Схема гальванического элемента.....

$\varphi^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = \dots\dots\dots [B]$

3. Расчёт теоретической величины потенциалов редокс-электрода ($\varphi_{расч.}$) при различных соотношениях концентраций $[Fe(CN)_6]^{3-} | [Fe(CN)_6]^{4-}$ (таблица 2).....

$\varphi^0_{Cl^-/AgCl,Ag} = \dots\dots\dots$

$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag,(KCl_{нас.})} = \dots\dots\dots$

Таблица 1.

**Результаты расчётов соотношений концентраций компонентов
редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \mid [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и логарифмов этих соотношений**

№	V $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл $\text{C}_1 = 0,01 \text{ моль/л}$	V $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл $\text{C}_2 = 0,01 \text{ моль/л}$	V (H_2O), мл	$\text{C}_{1,\text{рабоч.}}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ моль/л	$\text{C}_{2,\text{рабоч.}}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, моль/л	C_1/C_2 рабоч.	Lg (C_1/C_2) рабоч.
1	2	18	—				
2	4	16	—				
3	6	14	—				
4	8	12	—				
5	10	10	—				
6	12	8	—				
7	14	6	—				
8	16	4	—				
9	18	2	—				
10	18	2	20				

Таблица 2.

**Значения потенциалов редокс-электрода при различных
соотношениях концентраций**

№	$\varphi_{\text{расч.}}, \text{ В}$	$E_{\text{эксп.}}, \text{ В}$	$\varphi_{\text{эксп.}}, \text{ В}$
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Обработка экспериментальных данных

1. Расчёт значений $\varphi_{\text{эксп.}}$ по результатам измерения ЭДС при различных соотношениях концентраций окисленной и восстановленной форм.

$$\varphi_{\text{экспер}} = E_{\text{экспер}} + \varphi_{\text{эл.сравнения}} \cdot \dots\dots\dots$$

.....

.....

.....

.....

 2. Построить графики:

а) $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = f(C[Fe(CN)_6^{3-}]/C[Fe(CN)_6^{4-}])$

Место для графика

$\varphi^0([Fe(CN)_6^{3-}] / [Fe(CN)_6^{4-}]) = \dots\dots\dots [B]$

б) $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = f(\lg(C[Fe(CN)_6^{3-}]/C[Fe(CN)_6^{4-}]))$

Место для графика

$\varphi^0([Fe(CN)_6^{3-}] | [Fe(CN)_6^{4-}]) = \dots\dots\dots [B]$

3) $E^0_{pc} = \varphi^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} - \varphi^0_{эл.сравнения} \dots\dots\dots$

4) $\Delta G^0_{pc} \dots\dots\dots$

5) $K_{\text{равн.}}$ =

6) Относительная ошибка измерения $\varphi^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} | [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$:

$\delta, \%$ =
.....

Выводы......
.....
.....
.....

Решить задачи.

1. Задача № 13 [6], с. 110.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Задача № 23 [6], с. 111.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ IV «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела физической химии «ЭЛЕКТРОХИМИЯ», овладеть теоретическими основами метода потенциометрии и уметь применять данный метод анализа для решения практических задач:

- определение рН растворов сильных и слабых кислот и оснований, буферных растворов и систем;
- определение концентрации и физико-химических характеристик исследуемых растворов;
- определение термодинамических характеристик ОВ реакций, протекающих в растворах.

Учебный материал для решения целевых задач

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], Глава 14, §§ 14.1, 14.3–14.5.3, с. 320–323, 325–344.

Глава 17, §§ 17.5, с. 419–427.

[5], с. 46–47.

[6], с. 114–182.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМАМ 9; 10; 10***(с. 66–69; 79–91).

2. Проработать учебный материал по [6], с. 116–128; 143–151.

3. Ответить на вопросы образца билета **тест-контроля «Буферные растворы»** [6], с. 177.

1. Какие пары веществ могут быть взяты для приготовления буферных растворов:

а) $\text{KOH}+\text{HCl}$ б) $\text{KOH}+\text{H}_2\text{SO}_4$ в) $\text{HCN}+\text{KCN}$ г) $\text{HNO}_3+\text{KNO}_3$

2. Можно ли приготовить аммонийно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH}=7,5$?

а) нельзя; б) можно; в) можно при добавлении натрий фосфата;

г) можно при достаточной концентрации компонентов.

• Зона буферного действия.....

3. К буферному раствору, составленному из 100 мл раствора натрий водородкарбоната с $C = 0,01$ моль/л и 150 мл угольной кислоты с $C = 0,02$ моль/л, добавили 10 мл соляной кислоты с $C = 0,01$ моль/л. На сколько изменится pH исходного раствора?

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

4. К 100 мл фосфатного буферного раствора добавили 10 мл раствора натрий гидроксида с $C = 0,1$ моль/л. При этом значение pH изменилось от 7,1 до 7,2. Рассчитайте буферную емкость исходного раствора по щелочи.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

5. Какая кислотно-основная пара является одной из буферных систем крови:

а) $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$

б) $\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$

в) $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$

г) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$.

6. Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 116.

.....
.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 116.

.....
.....
.....
.....

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля IV

1. Проработать материал [6], с. 116–140 к работе IV-1

[6], с. 141–170 к работе IV-2

2. Ответить на вопросы, решить задачи к допуску для выполнения лабораторной работы

3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа IV–1

«Потенциометрическое определение pH растворов.

Свойства буферных растворов»

Записать краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 119–120.

1. Буферные растворы, определение, примеры

.....
.....
.....
.....
.....

• Расчёт pH кислотного буферного раствора.....

.....
• Механизм буферного действия:.....

а) $+ \text{H}_3\text{O}^+$

б) $+ \text{OH}^-$

в) $+ \text{H}_2\text{O}$

• Зона буферного действия.....

2. Буферная емкость, определение, расчет
-
-
-
3. Факторы, влияющие на величину буферной емкости.....
-
-
4. Выбор буферного раствора.....
-
-
5. Хингидронный электрод, условная запись, устройство, электрохимическая реакция.....
-
-
- уравнение Нернста.....
 - Расчет pH растворов с помощью хингидронного электрода (электрод сравнения – сереброхлоридный)
 -
 -
6. Решить задачи.
- 6.1. Рассчитать pH:
- раствора HCl ($C=0,01$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора NaOH ($C=0,001$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора HCOOH ($C=0,1$ моль/л).....
 -
 -
 -
 - раствора $\text{NH}_{3,\text{aq}}$ ($C=0,1$ моль/л).....
 -
 -
 -

6.2. Каков pH буферного раствора, полученного смешением 20 мл раствора $\text{NH}_3(\text{aq})$ с $C=0,2$ моль/л и 50 мл раствора NH_4Cl с $C = 0,5$ моль/л? Привести уравнения ионных равновесий.

.....
.....
.....
.....
.....

6.3. Рассчитать буферную емкость по кислоте, если при добавлении к 50 мл буферного раствора 2 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л pH изменяется от 7,3 до 7,0.

.....
.....
.....
.....

• Привести механизм буферного действия.....

.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-1. Потенциометрическое определение pH растворов с использованием стеклянного электрода. Свойства ацетатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....
.....
.....

Объекты исследования:.....

.....
.....

Реактивы:.....

.....
.....

Электродная система:.....

.....
.....

Приборы, оборудование:.....

.....

.....

Методика эксперимента (кратко):.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт соотношения $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе (таблица 1).

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $pH_{\text{теор.}}$ буферного раствора (таблица 1).

.....

.....

.....

.....

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного) равен

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{\text{нас}})} =$

Таблица 1.

**Потенциометрическое определение pH буферных растворов состава:
CH₃COOH – CH₃COONa**

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
V р-ра CH ₃ COOH, мл (C _{исх} = 0,1 моль/л)	18	10	2	2 мл р-ра № 1	2 мл р-ра № 2	2 мл р-ра № 3
V р-ра CH ₃ COONa, мл (C _{исх} = 0,1 моль/л)	2	10	18			
V (H ₂ O _{дист.}), мл	–	–	–	18	18	18
C _{к-ты} /C _{соли} в буферном растворе						
pH теоретическое						
pH, определенное по универсальной индикаторной бумаге						
pH, определённое потенциометрически						
pH (после добавления раствора HCl)						
pH (после добавления раствора NaOH)						
Буферная ёмкость В, моль						

Таблица 2.

**Изменение pH буферного раствора № 5 при титровании раствором NaOH
(C=0,1 моль/л)**

V р-ра NaOH, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	...	...	...
pH										

Обработка результатов эксперимента:

Расчёт значений буферной ёмкости по кислоте для растворов № № 1, 2, 4.

№ 1..... № 2.....

.....

№ 4.....

Расчёт значений буферной ёмкости по щелочи для растворов № № 3, 5, 6.

№ 3..... № 5.....

№ 6.....

Выводы:
.....
.....
.....
.....
.....

Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....*Уравнения ионных равновесий:*.....
.....
.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-2. Потенциометрическое определение рН растворов с использованием стеклянного электрода. Свойства фосфатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

Объекты исследования:

.....
.....

Реактивы:.....

.....

.....

Электродная система:.....

.....

Приборы, оборудование:

.....

.....

Методика эксперимента (кратко): [6], с. 128, 129

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт соотношения $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе (таблица 3)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $pH_{\text{теор.}}$ буферного раствора (таблица 3)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

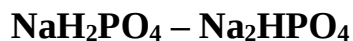
.....

.....

.....

Потенциал электрода сравнения $\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{\text{нас.}})} = \dots\dots\dots В$

Таблица 3.

Потенциометрическое определение pH буферных растворов состава:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6
V раствора NaH_2PO_4 , мл ($C_{\text{исх.}} = 1/15$ моль/л)	18	10	2	2 мл р-ра № 1	2 мл р-ра № 2	2 мл р-ра № 3
V раствора Na_2HPO_4 , мл ($C_{\text{исх.}} = 1/15$ моль/л)	2	10	18			
V ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$), мл	—	—	—	18	18	18
$C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$ в буферном растворе						
pH теоретическое						
pH, определенное по универсальной индикаторной бумаге						
pH, определённое потенциометрически						
pH (после добавления раствора HCl)						
pH (после добавления раствора NaOH)						
Буферная ёмкость В, моль						

Таблица 4.

Изменение pH буферного раствора № 5 при титровании раствором NaOH ($C=0,1$ моль/л)

Vp-ра NaOH, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8					
pH										

Обработка результатов эксперимента.

Расчёт значений буферной ёмкости по кислоте для растворов № № 1, 2, 4.

№ 1..... № 2.....

.....

№ 4.....

Расчёт значений буферной ёмкости по щелочи для растворов № № 3, 5, 6.

№ 3..... № 5.....

.....

№ 6.....

Выводы:
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Решить задачи.

Задача 1. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....*Уравнения ионных равновесий.*.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 132.

Дано

Решение

.....
.....
.....

ЗАДАНИЕ IV-1-3. Потенциометрическое определение pH растворов с использованием хингидронного электрода Приготовление ацетатного буферного раствора и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

Цель работы:
.....
.....

Объекты исследования:.....
.....

Реактивы:.....

Электродная система:.....

Приборы, оборудование:

Методика эксперимента (кратко):.....

Потенциал электрода сравнения (серебροхлоридного)

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{1 \text{ моль/л}})} = \dots\dots\dots$

Таблица 1.

**Определение pH растворов кислот с помощью
хингидронного электрода**

Условная запись электрохимической цепи	$E_{изм.}(В)$	pH	Прочие характеристики
а) $Ag, AgCl KCl HCl, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$ (-) 1 моль/л 0,1 моль/л (+)	$E_a:$		$\varphi_{x/гх}^0, В:$
	$E_{a,1}:$		В, моль:
б) $Ag, AgCl KCl CH_3COOH, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 Pt$ (-) 1 моль/л C(x) (+)	$E_6:$		$C_{кислоты}, \text{ моль/л}:$

Таблица 2.

Свойства буферного раствора $CH_3COOH - CH_3COOK$.

Условная запись электрохимической цепи:

$Ag, AgCl | KCl | CH_3COOH, CH_3COOK, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt$

(-) 1 моль/л исслед. р-р (+)

$V_{кон}, \text{ мл}$	5	1	15 мл H_2O	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Свойства	E_B	$E_{B,1}$	$E_{B,2}$	$E_{B,3}$										
$E_{измер.}, В$														
pH														
В, моль														

Обработка результатов эксперимента:[6] с. 137—138.

А) Определение стандартного потенциала хингидронного электрода

$E_a = \dots\dots\dots, \varphi_{X/GX}^0 = \dots\dots\dots$

$\beta = \dots\dots\dots$

Определение буферной ёмкости раствора HCl:

$E_{a1} = \dots\dots\dots, pH_{нач} = \dots\dots\dots$

$pH_{конеч..} = \dots\dots\dots$ или $pH_{конеч..} = \dots\dots\dots$

$V_{щ} = \dots\dots\dots$

Б) Определение pH и концентрации контрольного раствора CH_3COOH : [6] с. 137, 139.

$E_6 = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$ или $pH = \dots\dots\dots$

$[H_3O^+] = \dots\dots\dots$

$C(CH_3COOH) = \dots\dots\dots$

В) Определение pH буферного раствора и его буферной емкости ($V_{щ}$) по щелочи: [6] с. 138, 139.

$E_B = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$E_{B1} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots, V_{щ.} = \dots\dots\dots$

$E_{B2} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$E_{B3} = \dots\dots\dots, pH = \dots\dots\dots$

$pH_{конечн.} = \dots\dots\dots, V_{щ. \text{ после разбавления }} = \dots\dots\dots$

Г) По указанию преподавателя: построить график зависимости $E = E(V_{KOH,ML})$

Место для графика

• Определение $pH_{экв.}$ при титровании слабой кислоты щелочью

$E_{экв.} = \dots\dots\dots, pH_{экв.} = \dots\dots\dots$

Выводы:
.....
.....

Решить задачи

Задача 1. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Задача 2. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Задача 3. [6], с. 140.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Лабораторная работа IV–2
«Потенциометрическое титрование»

Записать краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 141–182.

1. Метод титрования, его задачи.....
.....
.....

2. Потенциометрическое титрование, его сущность.....
.....
.....

3. В чем сходство и в чем различие потенциометрического титрования и титрования с индикаторами?.....
.....

4. Какая электродная система будет применена в эксперименте? Схема электрохимической цепи, уравнение Нернста.....
.....
.....

5. Раствор какого вещества будет использован в качестве титранта, а какого – в качестве титруемого раствора?
- Уравнение химической реакции:
6. В каких координатах строят кривую титрования?.....
7. Как определяется эквивалентный объем титранта?.....
8. Как рассчитать концентрацию титруемого раствора, массу исследуемого вещества в пробе?.....
9. Какие физико-химические и термодинамические характеристики исследуемых систем могут быть определены на основе эксперимента? Как именно?.....

Решить задачи.

1. Изменится ли значение $V_{\text{экв. титранта}}$, если перед началом титрования к раствору титруемого вещества добавить 10 мл дистиллированной воды?.....

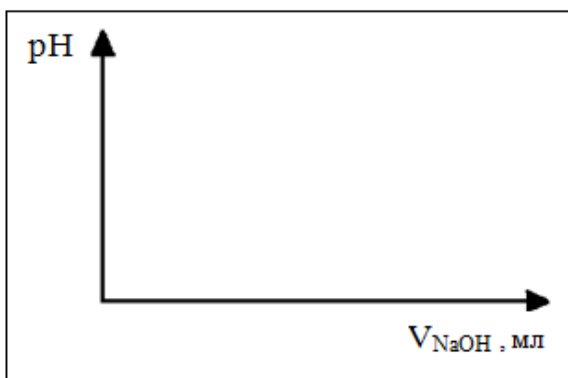
2. По данным потенциометрического титрования рассчитать концентрацию раствора KBr , моль/л. Титрант – раствор KMnO_4 , $C(\text{KMnO}_4) = 0,01$ моль/л; $\text{pH}_{\text{р-ра}} = 3$; $V_{\text{KBr}} = 10$ мл.

$V_{\text{титранта}},$	1	2	3	4	5	6	7
$\frac{\Delta E}{\Delta V}, \frac{\text{мВ}}{\text{мл}}$	4	5	20	90	110	15	3

3. Рассчитать pH раствора при постепенном добавлении к 10 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л, раствора NaOH , $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л.

$V_{\text{NaOH, мл}}$: 0; 1; 5; 9; 10; 11; 20. По результатам расчёта построить кривую титрования в координатах $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Каков pH раствора в точке эквивалентности?

Оценить величину ΔpH вблизи т. экв. ($\Delta V_{\text{титранта}} = V_{\text{экв.}} \pm 1$ мл).



Задание IV-2-1. Определение концентрации и рКа уксусной кислоты. Изучение свойств ацетатного буферного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

Объект исследования:

Реактивы:

.....

Оборудование:

.....

Электродная система:

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного)

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас})} =$

Методика эксперимента (кратко)

1. Титрование раствора CH_3COOH

$V_{p-p}(CH_3COOH) =$ мл; $C(CH_3COOH) \approx$ моль/л; $V(H_2O) =$ мл

Уравнение реакции кислотно-основного титрования:

.....

Закон эквивалентов:

.....

.....

2. Приготовление и изучение свойств ацетатного буферного раствора.

Зона буферного действия: $pH =$, $pH =$,

$V'(NaOH) =$ мл; $V_{p-p}(CH_3COOH) =$ мл; $V(H_2O) =$ мл

Таблица 1.

**Зависимость pH раствора уксусной кислоты от объёма
добавленного титранта. $C(\text{1NaOH}) = 0,1$ моль/л**

$V_{\text{р-ра NaOH, мл}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pH														
$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{тек.}} - \text{pH}_{\text{пр.}}^*$														
$\Delta V, \text{мл} = V_{\text{тек.}} - V_{\text{пр.}}$														
$\Delta \text{pH} / \Delta V, \text{мл}^{-1}$														

* тек. – текущее значение измеряемой величины, пр. – предыдущее значение измеряемой величины.

Таблица 2.

Свойства ацетатного буферного раствора

Состав раствора	10 мл раствора кислоты + V' мл раствора NaOH, $V_{\text{буф.}} = \dots \text{мл}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{\text{дистил.}}$ $V_{\text{буф.1}} = 2V_{\text{буф.}} =$ $= \dots \text{мл}$	+ V'' мл (NaOH _{р-ра}) = $= \dots \text{мл}$
Свойство			
pH	pH_1	pH_2	pH_3
ΔpH	по графику:	$\Delta \text{pH} = \text{pH}_3 - \text{pH}_2 =$	
$V_{\text{щ, моль}}$			

График 1. Интегральная кривая титрования: $\text{pH} = \text{pH}(V_{\text{титранта}})$



$V_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = \dots \text{мл}; V_{1/2} = \dots \text{мл};$

$\text{pH}_{1/2} = \dots$

График 2.

Дифференциальная кривая титрования: $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ (V титранта)



$V_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = \dots\dots\dots$ мл

Обработка результатов эксперимента:

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \dots\dots\dots$ моль

$m(\text{CH}_3\text{COOH}) \dots\dots\dots$ г

$C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \dots\dots\dots$ моль/л

Расчёт $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Расчёт $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$:

$$B_{\text{ц.}, \text{моль}} = \frac{v(1\text{NaOH})}{V_{\text{буф.1}} \cdot \Delta pH} \cdot 1\text{л} = \frac{C(1\text{NaOH}) \cdot V'' \cdot 10^{-3}}{V_{\text{буф.1}} \cdot |pH_3 - pH_2|} \cdot 1\text{л}$$

$$B_{\text{ц.}, \text{моль}} = \frac{\text{ctg} \alpha \cdot C(1\text{NaOH})}{V_{\text{буф.}} \cdot 1\text{л}}$$

Абсолютная ошибка: а =.....

Относительная ошибка: β(%) =.....

Выводы:

Решить задачу

Задача № 31. [6], с. 176.

Дано

Решение

*Интегральная кривая титрования раствора аммиака,
титрант: раствор HCl, C(1HCl) = 0,2 моль/л*

Место для графика

Задание IV-2-2. Определение рН образования гидроксидов металлов

Экспериментальная часть

Цель работы:

Объект исследования:

Реактивы:

Оборудование:

Электродная система:

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного)

$\Phi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас})} = \dots\dots\dots, В$

Методика эксперимента (кратко)

1) $V_{p-ра}$ соли Ме(указать соль): МЛ

$V(H_2O_{дист.}) = \dots\dots\dots$ МЛ; $V_{порции}$ титранта = МЛ

$pH_{изменения}$ цвета р-ра =; $pH_{помутнения} = \dots\dots\dots$;

2) $V_{p-ра}$ соли Ме(указать соль): МЛ

$V(H_2O, \text{ дист.}) = \dots\dots\dots$ МЛ;

$pH_{изменения}$ цвета р-ра =; $pH_{помутнения} = \dots\dots\dots$;

3) $V_{p-ра}$ соли Ме(указать соль): МЛ.

$V(H_2O, \text{ дист.}) = \dots\dots\dots$ МЛ;

$pH_{изменения}$ цвета р-ра =; $pH_{помутнения} = \dots\dots\dots$

Таблица 1.

**Изменение рН раствора соли Ме (указать состав раствора)
при потенциометрическом титровании раствором NaOH
 $C(NaOH)=0,1$ моль/л**

$V_{p-ра} NaOH, \text{ мл}$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$pH_{p-ра}$														
1) $C_{исх.} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
2) $C_{исх.} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
3) $C_{исх.} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														
4) $C_{исх.} \sim \dots\dots\dots$ моль/л														

Обработка результатов эксперимента

1. Раствор соли $Me_{(1)}$:

График 1. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, мл)$



$pH_{\text{начала гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{мл}$

1. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{Z}X) \dots\dots\dots$

.....

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

.....

$I_c \dots\dots\dots$

.....

.....

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

.....

.....

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

.....

.....

$b, \% \dots\dots\dots$

2. Раствор соли Me (2):.....

График 2. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, \text{мл})$



$pH_{\text{начала гидроксидобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксидобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{мл}$

2. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{z}X) \dots\dots\dots$

.....

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

.....

$I_c \dots\dots\dots$

.....

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

.....

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

.....

$b, \% \dots\dots\dots$

3. Раствор соли Me (з):

График 3. Интегральная кривая титрования: $pH = pH(V_{NaOH}, \text{мл})$



$pH_{\text{начала гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{нач}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$pH_{\text{окончания гидроксиобразования}} = \dots\dots\dots, V_{\text{кон}}(NaOH) \dots\dots\dots \text{мл}$

$V_{\text{экв.}}(NaOH) = \dots\dots\dots \text{мл}$

1. Расчёты:

$C_{\text{исх.}}(\frac{1}{z}X) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$C_{\text{исх.}}(X) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$I_c \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$f_+(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$a(Me^{z+}) \dots\dots\dots$

$K_s \dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$\dots\dots\dots$

$b, \% \dots\dots\dots$

2. Выводы:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Решить задачи.

Задача № 14 [6], с. 174.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача № 19 [6], с. 175.

Дано

Решение

.....

.....

.....

Задание IV-2-3. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. Определение концентрации восстановителя и термодинамических функций реакции.

Теоретическая часть

Уравнение изучаемой ОВ-реакции:.....

.....

Индикаторные электрохимические реакции:

а) До точки эквивалентности:.....,

$\varphi_{\text{равн.}}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) =$

.....

б) После точки эквивалентности:.....,

$\varphi_{\text{равн.}}(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+|\text{Mn}^{2+}) =$

.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Объекты исследования:

.....

.....

.....

Оборудование:

.....

Электродная система:

.....

.....

Потенциал электрода сравнения (сереброхлоридного):

$\varphi_{Cl^-/AgCl, Ag, (KCl_{нас.})} = \dots\dots\dots В$

Методика эксперимента (кратко)

$V_{p-ра \text{ соли Мора}} = \dots\dots\dots \text{ мл}; V_{p-ра (H_2SO_4)} = \dots\dots\dots \text{ мл}.$

Добавлять титрант по.....мл

Раствор изменяет цвет при $V_{p-ра (KMnO_4)} = \dots\dots\dots \text{ мл}.$

.....

.....

.....

.....

Таблица 1.

Изменение ЭДС раствора в зависимости от объёма добавленного титранта

$KMnO_4, C(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0,125 \text{ моль/л}$

Объём титранта V, мл	1-2 капли	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3.	3,5					
$E_{измер.}, \text{ мВ}$													
$\Delta V = V_{тек.} - V_{пр.},^* \text{ мл}$													
$\Delta E = E_{тек} - E_{пр}, \text{ мВ}$													
$\Delta E/\Delta V, \text{ мВ/мл}$													

* – тек – текущее значение, пр. – предыдущее значение

Таблица 2.

Значения термодинамических характеристик электродных реакций

E_2^0 , В, измер.	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, В, реальн.	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$, В, табл.	K_{a2}	E_1^0 , В, измер.	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$, В, реальн.	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$, В, табл.
		0,77				1,51
	$K_{a,1}$	$\Delta G_{\text{рц.1}}^0$	$\Delta G_{\text{рц.2}}^0$	$K_{a, \text{рц.}}$	$\Delta G_{\text{рц.}}^0$	

Обработка результатов эксперимента

График 1. Интегральная кривая титрования: $E_{\text{измер.}} = f(V_{\text{KMnO}_4, \text{ мл}})$



$$V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}; \frac{1}{2} V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}; 2V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots \text{ мл}$$

$$E_{2, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}; E_{1, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}; E_{\text{рц.}}^0 = E_{1, \text{измер.}}^0 - E_{2, \text{измер.}}^0 = \dots\dots\dots \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{реал., 2}}^0 = E_{2, \text{измер.}}^0 + \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = \dots\dots\dots \text{ В}; \varphi_{\text{реал., 1}}^0 = E_{1, \text{измер.}}^0 + \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}} = \dots\dots\dots \text{ В}$$

График 2. Дифференциальная кривая титрования: $\Delta E/\Delta V = f(V_{\text{KMnO}_4, \text{мл}})$



Место для графика

$V_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \dots\dots\dots \text{мл}$

Расчёты

1. $\nu \left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ
2. $\nu (1\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ
3. $C (1\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = \dots\dots\dots$, МОЛЬ/Л
4. $\ln K_{a,2} = \dots\dots\dots$, $K_{a,2} = \dots\dots\dots$
5. $\Delta G^0_{\text{рц},2} = \dots\dots\dots$; $\Delta G^0_{\text{рц},2} = \dots\dots\dots$ Дж
6. $\ln K_{a,1} = \dots\dots\dots$, $K_{a,1} = \dots\dots\dots$
7. $\Delta G^0_{\text{рц},1} = \dots\dots\dots$; $\Delta G^0_{\text{рц},1} = \dots\dots\dots$ Дж
8. $\Delta G^0_{\text{рц.}} = \dots\dots\dots$; $E^0_{\text{рц.}} = \dots\dots\dots$ В;
 $\Delta G^0_{\text{рц.}} = \dots\dots\dots$, Дж; $\Delta G^0_{\text{рц.}} = \dots\dots\dots$ кДж
9. $\Delta G^0_{\text{рц.}} = \dots\dots\dots$; $\ln K_{a,\text{рц.}} = \dots\dots\dots$; $K_{a,\text{рц.}} = \dots\dots\dots$,
10. $\beta, \% = \dots\dots\dots \cdot 100\%$; $\beta = \dots\dots\dots \%$
11. $\Phi_{\text{экв.}} = \dots\dots\dots$; $\Phi_{\text{экв.}} = \dots\dots\dots$ В
12. $W'_{\text{max.}} = \dots\dots\dots$

Выводы:

.....

.....

.....

.....

.....

Решить задачи.

Задача № 30 [6], с. 176.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача № 37 [6], с. 176.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Образцы входных тест-контролей к практическим занятиям по ТЕМАМ 1–12

• Входной тест-контроль № 1 (математический).

1. Найти поведение функции при неограниченном уменьшении её аргумента:

$$f(x) = f_{\infty} \cdot \left[\frac{K \cdot x}{1 + K \cdot x} \right] (x \rightarrow 0)$$

а) $f_{\infty} / K \cdot x$; б) $f_{\infty} \cdot K \cdot x$; в) стремится к бесконечности

2. Вычислить неопределенный интеграл: $\int A dx / (1 + Ax)$

а) $\frac{A}{(1 + Ax)^2}$; б) $\ln(1 + Ax)$; в) $-\frac{1}{1 + Ax}$

3. Упростить выражение: $\ln A + \ln B$

а) $\ln(A + B)$; б) $\ln \frac{A}{B}$; в) $\ln(AB)$

• Входной тест-контроль № 2.

1. Энтальпией образования химического соединения называется:

- а) энтальпия реакции сгорания этого соединения, взятая с обратным знаком;
- б) энтальпия реакции образования этого соединения из простых веществ;
- в) энтальпия реакции разложения этого соединения на простые вещества;
- г) энтальпия возгонки вещества.

2. Энтальпия реакции может быть вычислена по энтальпиям сгорания продуктов (P) и реагентов (R).

а) $\Delta H_{\text{рц.}} = \sum n \Delta H(R) - \sum n \Delta H(P)$ б) $\Delta H_{\text{рц.}} = \sum n \Delta H(P) - \sum n \Delta H(R)$

в) $\Delta H_{\text{рц.}} = \sum n \Delta H(R) + \sum n \Delta H(P)$ г) $\Delta H_{\text{рц.}} = \sum \Delta H(R) / \Delta H(P)$

3. Энтальпия реакции возрастает с увеличением температуры при:

а) $\Delta C_p > 0$; б) $\Delta C_p < 0$; в) $\Delta C_p \rightarrow \infty$; г) $\Delta C_p = 0$

• Входной тест-контроль № 3.

1. Энтропия веществ, образующих идеальный ("бездефектный") кристалл при абсолютном нуле:

а) $S_0 = 0$; б) $S_0 \rightarrow \infty$; в) $S_0 \ll 0$; г) $S_0 > 0$.

2. В изобарно-изотермических условиях в системе самопроизвольно могут осуществляться только процессы, в результате которых:

а) $\Delta G > 0$; б) $\Delta G < 0$; в) $\Delta G = 0$; г) $G = \text{const}$.

3. В состоянии равновесия энергия Гельмгольца системы:

а) $A = \text{const}$; б) $A > 0$; в) $A < 0$; г) $A \ll 0$.

• **Входной тест-контроль № 4.**

1. Химический потенциал компонента реакции может быть выражен уравнением:

а) $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$; б) $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j}$; в) $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$

г) $\mu_i = \mu_i^0(T, P) - RT \ln C_i$

2. В соответствии с определением химический потенциал 4-го компонента многокомпонентной системы равен:

а) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_4} = \mu_4$; б) $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P, T, n_4} = \mu_4$; в) $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_4} = \mu_4$; г) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_4} = -\mu_4$

3. В соответствии с изотермой химической реакции при $K_a > P_a$:

а) $\Delta G_{рц} = 0$ б) $\Delta G_{рц} > 0$ в) $\Delta G_{рц} = \Delta G_{рц}^0$ г) $\Delta G_{рц} < 0$

• **Входной тест-контроль № 5.**

1. Вычислить энтропию плавления $H_2O_{кр.}$, если при $T_{пл.} = 273$ К теплота плавления $\Delta H_{пл.} = 6,02$ кДж/моль.

а) 22,0 кДж/моль•К; б) 22,0 Дж/моль•К; в) 92,4 Кал/моль•К; г) 5,13 Кал/г•К.

2. Укажите интенсивные величины (свойства) термодинамической системы:

а) μ ; б) G ; в) V ; г) S .

3. Из уравнения изобары химической реакции следует, что если $\Delta H_{р, T} < 0$, то с ростом температуры константа равновесия:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется.

• **Входной тест-контроль № 6.**

1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой твердые аспирин и амидопирин, водный раствор этих лекарств, кусочки льда и пары воды над раствором (принять $n = 2$).

а) 0; б) 1; в) 2; г) 3

2. Для соотношения между теплотами процессов возгонки и испарения воды справедливо:

а) $\Delta H_{возг.} = \Delta H_{исп.}$; б) $\Delta H_{возг.} < \Delta H_{исп.}$; в) $\Delta H_{возг.} > \Delta H_{исп.}$; г) $\Delta H_{возг.} = -\Delta H_{исп.}$

3. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса для процессов возгонки dP/dT принимает значения:

а) только положительные; б) только отрицательные;
в) ноль; г) больше или меньше нуля.

• **Входной тест-контроль № 7.**

1. Согласно 1 закону Коновалова, справедливо соотношение:

а) $P_i = x_i \cdot P_{\text{общ.}}$; б) $P_i = P_i^0 \cdot x_i(\text{ж})$; в) $x_i = \frac{P_i}{P_{\text{общ.}}}$; г) $\frac{x_{A,n}}{x_{B,n}} > \frac{x_{A,\text{жс}}}{x_{B,\text{жс}}}$ при $P_A^0 > P_B^0$

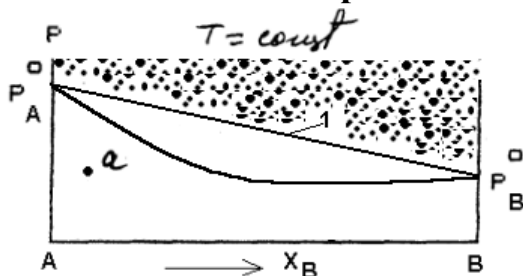
2. Чему равно давление пара бензола над раствором с мольной долей толуола 0,6, если общее давление пара над раствором 31,6 кПа, а давление пара чистого толуола 18,5 кПа?

а) 20,5 кПа; б) 11,1 кПа; в) 31,6 кПа; г) 18,5 кПа.

3. Для идеальных растворов характерно:

а) $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$; б) $E_{A-A} \neq E_{B-B}$; в) $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$; г) $\Delta V_{\text{смеш.}} > 0$; д) $\Delta H_{\text{смеш.}} < 0$.

• **Входной тест-контроль № 8.**



1. Данная диаграмма есть диаграмма:

а) кипения двух жидкостей с ограниченной растворимостью; б) давления насыщенного пара от состава для двух неограниченно смешивающихся жидкостей; в) растворимости двух несмешивающихся жидкостей.

2. Кривая 1 есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) кривая $T = f(P)$.

3. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:

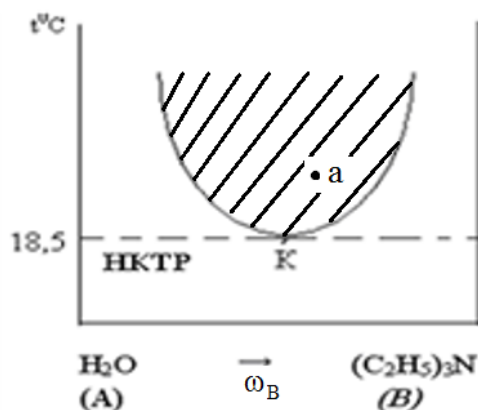
а) жидкой фазы; б) газовой фазы; в) жидкости и пара; г) 3-х фаз одновременно.

4. Представленная диаграмма соответствует:

а) бинарной идеальной системе; б) системе с отрицательным отклонением от закона Рауля; в) 3-компонентной системе; г) системе с положительным отклонением от закона Рауля.

5. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

• **Входной тест-контроль № 9.** $P = \text{const}$



1. Данная диаграмма есть диаграмма:
 - а) кипения двух несмешивающихся жидкостей;
 - б) кипения двух неограниченно смешивающихся жидкостей;
 - в) растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей.
2. Кривая 1 есть: а) кривая пара; б) кривая жидкости; в) $T_{\text{раств.}} = f(\omega_B)$.
3. Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:
 - а) $(A/B)_{\text{насыщ.}}$ и $(B/A)_{\text{насыщ.}}$; б) $(A/B)_{\text{ненасыщ.}}$; в) $(B/A)_{\text{ненасыщ.}}$;
 - г) 3-х фаз одновременно.
4. Представленная диаграмма соответствует:
 - а) бинарной идеальной системе; б) однокомпонентной идеальной системе;
 - в) 3-компонентной системе; г) системе с отклонениями от закона Рауля.
5. В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным: а) 2; б) 1; в) 0.

• **Входной тест-контроль № 10.**

1. Какое утверждение верно?

При тщательном эксперименте с низкими концентрациями для определения удельной электропроводности электролита необходимо принять во внимание:

- а) $\lambda^0 = \nu_+ \cdot \ell_+^0 + \nu_- \cdot \ell_-^0$ б) $\lambda = \kappa / c$ в) $\kappa = K_{\text{яч.}} / c$ г) $\kappa_{\text{эл-т}} = \kappa_{\text{р-р}} - \kappa_{\text{р-ль}}$.

2. Чтобы учесть влияние многозарядных ионов на ионные коэффициенты активности, вместо обычных концентраций используют ионную силу:

- а) $\lg f_i = -A z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}$ б) $I_c = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$ в) $f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

- г) $\lg f_{\mp} = -0,509 f_+ \cdot f_- \cdot \sqrt{I_c}$

3. Концентрационная буферная система $[ML_n]^{z+} \leftrightarrow M^{z+} + nL$ (M^{z+} – ион металла, L – лиганд, $[ML_n]^{z+}$ – комплексный ион) имеет максимальное буферное действие при:

- а) $[L] = [ML_n]^{z+}$; б) $K_n \gg c(M^{z+})$; в) $K_n \ll c(M^{z+})$.

• **Входной тест-контроль № 11.**

1. Какие из перечисленных ниже определений соответствуют понятиям «молекулярность» и «порядок» химической реакции?

- а) сумма стехеометрических коэффициентов сложной реакции;
- б) число частиц, участвующих в элементарном химическом акте;
- в) сумма показателей степени при концентрациях всех исходных веществ в кинетическом уравнении.

2. Уравнение, показывающее взаимосвязь между температурным коэффициентом скорости Вант–Гоффа и энергией активации для двух температур (T и $T+10$):

а) $\gamma_{10} = K_{T+10}/K_T$;

б) $\gamma_{10} = E_a/RT(T+10)$;

в) $\ln \gamma_{10} = E_a/R[1/T - 1/(T+10)]$;

г) $\ln \gamma_{10} = \frac{10E_a}{RT(T+10)}$.

3. Введением катализатора энергия активации реакции при 27°C снижена на $2,5 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз возрастет скорость реакции?

- а) 2,7; б) 27; в) 270; г) 0,0027.

• Входной тест-контроль № 12.

1. Химическая кинетика изучает:

а) превращение одних форм энергии в другие;

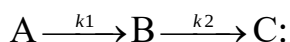
б) вероятность протекания самопроизвольных и несамопроизвольных химических процессов;

в) скорость и механизм протекания химических реакций в зависимости от различных факторов.

2. Как рассчитывается доля активных частиц химической реакции?

а) $\Delta N/N = e^{-E_a/RT}$ б) $A = k_0 \cdot e^{\Delta S/R}$ в) $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

3. От каких факторов зависит время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В в последовательной реакции 1-ого порядка:



- а) от значения k_1 ; б) от значения k_2 ; в) от соотношения значений k_1 и k_2 ;
г) от начальной концентрации вещества А.

II. Образцы входных тест-контролей к семинарам по лабораторным модулям I–IV

• Входной тест-контроль к лабораторному модулю I.

1. Какую величину используют для количественного определения поглощения в фотометрии?

2. При каких условиях соблюдается закон распределения вещества в двух фазах (закон Нернста–Шилова)?

• Входной тест-контроль к лабораторному модулю II.

1. Каково давление пара при 20°C над водным раствором сахарозы ($\omega = 20\%$)? Давление насыщенного пара воды при этой температуре составляет 3160 Па .

2. У какого из 2^x растворов: $10\% \text{ MgCl}_2$ или $10\% \text{ CaCl}_2$ температура замерзания выше?

3. Чем отличаются фигуративные точки на линиях ликвидуса и солидуса?

• **Входной тест-контроль к лабораторному модулю III.**

1. Что такое электродвижущая сила элемента (ЭДС)?
2. ЭДС элемента, составленного из серебряного электрода и насыщенного сереброхлоридного, составляет 0,538 (В). Составьте схему элемента, напишите полуреакции и рассчитайте концентрацию Ag^+ -ионов в соответствующем растворе.

• **Входной тест-контроль к лабораторному модулю IV.**

1. Какие пары веществ могут быть взяты для приготовления буферных растворов?

а) $\text{KOH} + \text{HCl}$; б) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$; в) $\text{HCN} + \text{KCN}$; г) $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$

2. Можно ли приготовить аммонийно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH}=12$?

а) нельзя; б) можно; в) можно при добавлении натрия фосфата; г) можно при достаточной концентрации компонентов.

3. К буферному раствору, составленному из 100 мл раствора натрия водородкарбоната с $C = 0,02$ моль/л и 100 мл угольной кислоты с $C = 0,01$ моль/л, добавили 10 мл раствора соляной кислоты с $C = 0,01$ моль/л. На сколько изменится pH исходного раствора?

а) 0,053; б) 0,53; в) 0,47; г) 0,047.

4. К 100 мл фосфатного буферного раствора добавили 20 мл раствора натрия гидроксида с $C = 0,1$ моль/л, при этом pH изменится от 7,2 до 7,4. Рассчитайте буферную емкость исходного раствора по щелочи.

а) 0,08; б) 0,5; в) 0,1; г) 0,01.

5. Какая кислотно-основная пара является одной из буферных систем крови:

а) $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$; б) $\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$;
в) $\text{Pr}^t\text{COOH} - \text{Pr}^t\text{COONa}$; г) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$.

III. Образцы билетов к защите лабораторных модулей I–IV

[6], с. 62, 83, 113, 178

IV. Образцы билетов к контрольным работам №№ 1–4

• **Образец билета к контрольной работе № 1 «Основные законы и понятия термодинамики».**

1. Термодинамически обратимый процесс – это процесс, в котором:

а) промежуточные состояния равновесны;
б) все промежуточные состояния не равновесны;
в) хотя бы одно из состояний равновесно;
г) хотя бы одно из состояний не равновесно.

2. В изобарно-изотермических условиях полезная работа, которая может быть осуществлена системой в необратимом процессе:

- а) $W' = -\Delta G$; б) $W' < -\Delta G$; в) $W' > -\Delta G$; г) $W' = 0$.

3. Химический потенциал i -го компонента идеального раствора:

а) $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i$ б) $\mu_{i,ж} = \mu_i^0(P) + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$

в) $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i$ г) $\mu_{i,ж} = \mu_{i,ж}^0(T, P) + RT \ln a_i$

4. Из уравнения изобары химической реакции следует, что в экзотермическом процессе с ростом температуры константа равновесия:

- а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется.

5. При давлении, равном 101,3 кПа, испаряется 1 грамм воды и 1 грамм метанола. Пользуясь справочными данными, сравнить теплоты испарения при 298 К и 323 К. Принять $C_{p, T}^0 = C_{p, 298}^0$.

6. Найти разность энтропий 1 г воды при 0°C и 110°C, давлении 101,3 кПа, используя справочные данные. Считать $C_{p, T} = C_{p, 298}^0$.

7. Рассчитать изменение энергии Гиббса для реакции $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$ при 348 К, пользуясь справочными данными. Принять, что $C_{p, T} = C_{p, 298}^0$, $S_T = S_{298}^0$.

8. Будет ли происходить образование C_2H_6 по реакции:

$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow C_2H_{6(g)}$ при 600 К в газовой смеси, содержащей C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 , если парциальные давления реагирующих веществ имеют следующие значения: $P_{C_2H_4} = 4,56 \cdot 10^4$ Па; $P_{H_2} = 5,07 \cdot 10^4$ Па; $P_{C_2H_6} = 5,07 \cdot 10^3$ Па. Принять $\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{600}^0$.

9. Третье начало термодинамики. Абсолютная энтропия, ее расчет. Стандартная энтропия химической реакции, ее расчет

10. Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции, его анализ.

• Образец билета к контрольной работе № 2 «Фазовые равновесия».

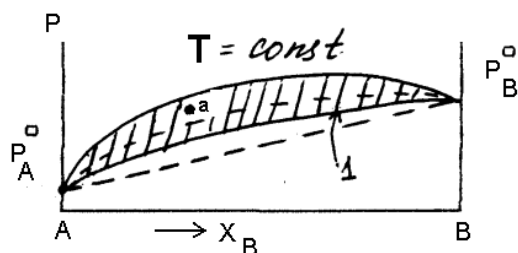
1. Рассчитать число степеней свободы в системе, представляющей собой твердые аспирин и амидопирин, водный раствор этих лекарств, кусочки льда и пары воды над раствором (принять $n = 2$).

- а) 0; б) 1; в) 2; г) 3.

2. Чему равно давление пара бензола над раствором с мольной долей толуола 0,6, если общее давление пара над раствором 31,6 кПа, а давление пара чистого толуола 18,5 кПа?

- а) 20,5 кПа; б) 11,1 кПа; в) 31,6 кПа; г) 18,5 кПа.

3.



• Данная диаграмма есть диаграмма:

а) кипения двух жидкостей с ограниченной растворимостью; **б)** давления насыщенного пара смеси двух неограниченно смешивающихся жидкостей от состава; **в)** растворимости двух несмешивающихся жидкостей.

• Кривая 1 есть: **а)** кривая пара; **б)** кривая жидкости; **в)** кривая $T = f(P)$.

• Заштрихованная область на диаграмме соответствует существованию:

а) жидкой фазы; **б)** газовой фазы; **в)** жидкости и пара; **г)** 3-х фаз одновременно.

• Представленная диаграмма соответствует:

а) бинарной идеальной системе; **б)** однокомпонентной идеальной системе; **в)** системе с положительным отклонением от закона Рауля;

г) системе с отрицательным отклонением от закона Рауля.

• В фигуративной точке "а" система обладает числом степеней свободы, равным: **а)** 2; **б)** 1; **в)** 0.

4. При экстракции распределение лекарственного вещества x между двумя несмешивающимися жидкостями подчиняется закону:

а) $K_a = [Kt^+][An^-] / [KtAn]$; **б)** $K_c = c_\alpha(x) / c_\beta(x)$, где α, β – фазы; **в)** $\ln K_p = -\Delta G^0 / RT$;

г) $R = \frac{v_{x,\alpha}}{v_{x,\alpha} + v_{x,\beta}} * 100\%$.

5. Определить, на какую величину надо повысить давление, чтобы ртуть плавилась при 236,3 К, если при температуре тройной точки (234,3 К) теплота плавления $\Delta H_{пл.} = 2266$ Дж/моль, а молярные объемы твердой и жидкой фаз соответственно равны 14,14 и 14,65 см³/моль.

6. Построить диаграмму плавкиости А-В, если известно, что температура плавления В 420⁰С, а эвтектического сплава -200⁰С. Состав эвтектики -30% В и 70% А. Определить число степеней свободы (при указанных температурах) для следующих составов:

А, % масс.	40	60	80	100
t, ⁰ С		200	220	270 300

Какая твердая фаза и в каком количестве будет выкристаллизовываться при охлаждении до 350⁰С одного кг смеси А-В с $\omega(A) = 20\%$.

$M(A) = 100$ г/моль; $M(B) = 120$ г/моль

7. При 100° С бензол имеет давление пара ($P^0_{\text{C}_6\text{H}_6}$), равное 180,9 кПа, а толуол – 74,4 кПа. Принимая, что эти вещества образуют друг с другом идеальные бинарные растворы, рассчитать состав раствора, который кипит при 100°С и давлении 1 атм. Рассчитать также состав пара над раствором.

8. В системе этанол–вода с содержанием 44,6% (об.) этанола при 50°С парциальное давление $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равно 14100 Па, а воды – 10660 Па. Рассчитать активности и коэффициенты активности спирта и воды, если давление паров чистого спирта равно 29500 Па. Каков тип отклонений от закона Рауля?

9. Нитробензол, не растворимый в воде, перегоняется с водяным паром под давлением 101,3 кПа. Массовая доля нитробензола в дистиллате 14,7%. Чему равны давления насыщенных паров воды и нитробензола при температуре перегонки?

10. Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ в летучих растворителях.

• Образец билета к контрольной работе № 3 «Основы электрохимии».

1. В случае молекул $\text{Kt}_{\nu+}\text{An}_{\nu-}$, распадающихся на многовалентные ионы ($\nu_+ \text{Kt}^{z+} + \nu_- \text{An}^{z-}$), выражение для среднего ионного коэффициента активности имеет вид:

а) $f_{\pm} = (f_+ \cdot f_-)^{1/2}$; б) $a_{\text{KtAn}} = c_{\pm}^2 \cdot f_{\pm}^2$; в) $a_{\text{KtAn}} = (c_{\pm} \cdot f_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-}$; г) $f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

2. Какое утверждение верно? Поскольку молярная электропроводность (λ) определяется как $\lambda = \kappa/c$, (где κ – удельная электропроводность, c – молярная концентрация) ее величина:

а) не зависит от концентрации;

б) зависит от концентрации и для бесконечного разбавления приобретает предельное значение λ^0 ;

в) зависит от концентрации и при бесконечном разбавлении равна 0.

3. Концентрационная буферная система $[\text{ML}_n]^{z+} \leftrightarrow \text{M}^{z+} + n\text{L}$ (M^{z+} – ион металла, L – лиганд, $[\text{ML}_n]^{z+}$ – комплексный ион) имеет максимальное буферное действие при: а) $[\text{L}] = [\text{ML}_n]^{z+}$, б) $K_n \gg c(\text{M}^{z+})$, в) $K_n \ll c(\text{M}^{z+})$.

4. Для расчета pH буферной системы HA / A^- используют уравнение, вытекающее из закона действующих масс:

а) $\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{с.о.}}}{C_{\text{к}}}$; б) $\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{с.о.}}}{C_{\text{к}}}$; в) $\text{pH} = \text{pK}_a$; г) $\text{pOH} = \text{pK}_b$.

5. Абсолютные скорости движения ионов Na^+ и Cl^- в растворе NaCl с $C = 0,1$ моль/л при 298 К соответственно равны $42,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $68 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Рассчитать удельную и молярную электропроводности этого раствора.

6. К буферному раствору, составленному из 400 мл KH_2PO_4 с $C = 0,1$ моль/л и 200 мл раствора K_2HPO_4 с $C = 0,2$ моль/л, добавили 100 мл соляной кислоты

с $C = 0,2$ моль/л. На сколько изменится рН буферного раствора? Какова буферная ёмкость раствора по кислоте?

7. Привести условную запись гальванического элемента, в котором протекает следующая химическая реакция (все реагенты – в стандартных состояниях): $\text{Cu} + 2 \text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$. Вычислить:

а) ЭДС⁰ элемента, В; б) максимально полезную электрическую работу, кДж; в) константу редокс-равновесия в гальваническом элементе при 298 К, воспользовавшись справочными данными

8. Слабые электролиты. Равновесия в растворах слабых электролитов. Расчет рН растворов кислот и оснований.

9. Основные положения электростатической теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля. Ионная атмосфера, факторы, влияющие на её размеры; понятие коэффициента активности, его расчёт.

10. На титрование 10 мл уксусной кислоты израсходовано 16,5 мл раствора щелочи с концентрацией 0,09 моль/л. Определить количество вещества (моль) и массу (г) уксусной кислоты в 10 мл исходного раствора. Какова его молярная концентрация? Вычислить рН раствора в точке эквивалентности и при добавлении титранта в количестве $V = 1/2 V_{\text{экв}}$.

• Образец билета к контрольной работе № 4 «Кинетика химических реакций».

1. Укажите соотношение для расчета времени полупревращения реакции



а) $\tau_{1/2} = 1/kc_0$ б) $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ в) $\tau_{1/2} = 3/2kc_0^2$ г) $\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot K}$

2. Соотношение между константами скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2) реакции для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ имеет вид:

а) $k_1/k_2 = C_B/C_A = K_c$ б) $k_2/k_1 = C_B/C_A = K_c$ в) $k_1 + k_2 = K_c$

3. При 140°C реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для той же реакции при 20°C, если $\gamma = 2$?

а) $1,2 \cdot 10^4$ с; б) $12,3 \cdot 10^4$ с; в) $7,3 \cdot 10^3$ с.

4. Время достижения максимальной концентрации промежуточного вещества В в последовательной реакции 1-го порядка $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$ зависит от:

а) от значения константы скорости K_1 ; б) от значения константы скорости K_2 ; в) от соотношения величин K_1 и K_2 ; г) от начальной концентрации вещества А.

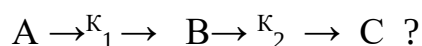
5. При хранении таблеток анальгина установлено, что константа скорости разложения при 20°C составляет $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10% вещества) при 20°C.

6. Константа скорости реакции при 298 К и 323 К соответственно равна 0,0093 и 0,0806 мин⁻¹. Определите энергию активации этой реакции.

7. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ. Основной постулат химической кинетики. Общий и частный порядки реакции. Дифференциальные кинетические уравнения реакций 0, I, II порядков. Примеры реакций 0, I, II порядков.

8. Скорость реакции: $2A + B + C \rightarrow \text{продукты}$ при увеличении $c(A)$ в 3 раза увеличивается в 3 раза, при уменьшении $c(B)$ в 2 раза уменьшается в 2 раза, от концентрации C не зависит. Какой порядок реакции? Начертить графики зависимости скорости реакции от концентрации каждого вещества, если концентрации других веществ практически постоянны.

9. Что называют периодом индукции в последовательной реакции:



Влияет ли на него соотношение k_1/k_2 ? Приведите кинетические кривые для реагента, промежуточного вещества и продукта реакции

10. Термическое разложение ацетальдегида при 518°C в газовой фазе протекает по уравнению: $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{CO}$. Начальное давление системы равно 363 мм рт.ст. Докажите, что реакция относится к реакциям 2 порядка, если известно:

t, сек	42	105	300	450
P (мм рт.ст.) CH_3CHO	329	289	211	174

МАРШРУТНЫЙ ЛИСТ ПО КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Ф.И.О. студента _____ № группы _____ № маршрутной пары _____ (1 сем.); _____ (2 сем.) _____

Ф.И.О. группового преподавателя: 1 семестр _____ 2 семестр _____

1 семестр обучения	№ п/п	Лабо- ра- тория №	№ работы	Наименование работы	Подписи преподавателя: дата допуск оформление выполнение расчёты			Защита оценка	Подпись пре- подавателя, Дата	Приме- чание	
	1.	415	I-1	-----							
	2.		I-2	-----							
	3.	417	II-1	-----							
	4.		II-2	-----							
	5.	413	III-1	-----							
	6.		III-2	-----							
	7.	411	IV-1	-----							
8.	IV-2		-----								
2 семестр обучения	9.	413	V- 1	-----							
	10.		V- 2	-----							
	11.	409	VI-1	-----							
	12.		VI-2	-----							
	13.	411	VII-1	-----							
	14.		VII-2	-----							
	15.	415	VIII-1	-----							
	16.		VIII-2	-----							
семестр обучения			Контрольн. Работа	Оценка	подпись группового преподавателя, дата		Зачет семестровый		подпись групп. пре- подавателя, дата		
1 семестр обучения			1 2 3 Зачет по кин.								
2 семестр обучения			4 5 6								

Рабочая тетрадь, часть 1 _____

Рабочая тетрадь, часть 2 _____

Групповой преподаватель

подпись _____

ТЕТРАДЬ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ
по физической и коллоидной химии
ЧАСТЬ 2

Ф.И.О. студента _____

№ группы _____

специальность _____

Москва

2024

Утверждено на заседании Учебно-методического совета

Института фармации им. А.П. Нелюбина

26.04.2024г. протокол №7

Составители:

*профессор, д.х.н. А.Н. Кузьменко,
доцент, к.х.н. М.А. Хачатурян,
доцент, к.ф.н. Т.К. Слонская,
доцент, к.х.н. О.Н. Плахотная*

**Под редакцией заведующего кафедрой
аналитической, физической и коллоидной химии,
доктора фармацевтических наук,
профессора И.И. Краснюка (мл.)**

P13

Учебное пособие предназначено для студентов Образовательного департамента Института фармации им. А.П. Нелюбина и Международной школы «Медицина будущего», обучающихся по дисциплинам: физическая химия, физическая и коллоидная химия, коллоидная химия. Подготовлено с целью организации и контроля учебной работы как при самоподготовке, так и в часы аудиторных занятий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Рекомендуемая литература	8
Правила техники безопасности	9
ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ	11
ТЕМА 1. Дисперсные системы, основные понятия. Расчет дисперсности (D), удельной поверхности дисперсной фазы ($\Omega_{уд}$) гидрофобных дисперсных систем. Способы выражения концентрации дисперсных систем	11
ТЕМА 2. Поверхностные явления. Расчеты по уравнению Шишковского	15
ТЕМА 3. Адсорбция. Расчеты по уравнениям Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха. Расчет параметров молекулы ПАВ и монослоя	15
ТЕМА 4. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	29
ТЕМА 5. Контрольная работа № 5. «Поверхностные явления. Адсорбция. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем»	35
ТЕМА 6. Электрокинетические явления. Строение ДЭС, расчеты ζ -потенциала. Строение мицеллы гидрофобного золя. Электрофорез белков	36
ТЕМА 7. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Расчеты $\gamma_{эл}$; $\frac{1}{\gamma_{эл}}$; λ . Коллоидная защита	40
ТЕМА 8. Кинетика коагуляции. Расчеты по уравнению Смолуховского	52
ТЕМА 9. Различные классы дисперсных систем	56
ТЕМА 10. Лиофильные дисперсные системы – растворы МПАВ. Расчет чисел ГЛБ; $\Delta G_{миц.}$	65
ТЕМА 11. Лиофильные дисперсные системы – растворы ВМС. Расчет α , π , $M_{ВМС}$	72
ТЕМА 12. Контрольная работа № 6. «Дисперсные системы»	80

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	81
Лабораторный модуль V «Химическая кинетика»	81
<i>Лабораторная работа V-1 «Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы»</i>	89
<i>Лабораторная работа V-2 «Изучение кинетики реакции разложения водородпероксида»</i>	95
Лабораторный модуль VI «Поверхностные явления. Адсорбция»	99
<i>Лабораторная работа VI-1 «Адсорбция изоамилового спирта на подвижной границе раздела (жидкость–воздух)»</i>	101
<i>Лабораторная работа VI-2 «Адсорбция уксусной кислоты из водного раствора на активированном угле»</i>	107
Лабораторный модуль VII «Гидрофобные дисперсные системы – золи и эмульсии»	112
<i>Лабораторная работа VII-1 «Получение и электролитная коагуляция гидрозоля гидроксида железа(III). Коллоидная защита»</i>	116
<i>Лабораторная работа VII-2 «Получение эмульсий и изучение их коллоидно-химических свойств»</i>	122
Лабораторный модуль VIII «Физико-химия лиофильных коллоидных систем – растворов МПАВ и ВМС»	127
<i>Лабораторная работа VIII-1 «Определение критической концентрации мицеллообразования водорастворимого МПАВ»</i>	129
<i>Лабораторная работа VIII-2 «Определение молярной массы поливинилпирролидона (ПВП) методом вискозиметрии»</i>	135
Приложение	142
• Образцы входных тест-контролей	142
• Образцы входных тест-контролей к семинару по лабораторному модулю	144
• Образцы тест-контролей к защите лабораторного модуля	146
• Образцы билетов для защиты лабораторных модулей V-VIII	148
• Образцы билетов к контрольным работам №№ 5, 6	148
• Примеры заданий централизованного экзаменационного тестирования	151

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов 2-го курса Образовательного департамента Института фармации им. А.П. Нелюбина и Международной школы «Медицина будущего», обучающихся по специальностям 33.05.01 «Фармация», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика», 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика», 19.03.01 «Биотехнология».

Пособие составлено согласно требованиям Федерального Государственного Образовательного Стандарта, соответствует примерным программам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для вышеуказанных специальностей и подготовлено с целью организации и контроля учебной работы студентов по курсу физической и коллоидной химии в часы аудиторных занятий и в часы внеаудиторной подготовки к ним.

Учебные материалы включают задания по каждому разделу дисциплины как для самоподготовки, так и для аудиторной работы.

Задания для самоподготовки составлены на основе лекционного курса, соответствующих разделов рекомендованной учебной литературы, материалов *Учебного пособия для самостоятельной работы студентов и Учебного пособия к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии, часть 2.*

В помощь для самоподготовки к ряду лабораторно-практических занятий даются краткие теоретические введения.

Пособие содержит задачи для самостоятельного решения, образцы вариантов рубежных контрольных работ, входных тест-контролей и вопросов централизованного экзаменационного тестирования.

Готовясь к текущему практическому занятию, студент изучает теоретический материал, ссылки на который указаны в разделе «Учебный материал для решения целевых задач», а затем работает с материалами по текущей теме, письменно отвечая на предложенные ему задания, включая расчетные задачи.

Значительное место отведено материалам лабораторного практикума, который содержит 4 лабораторных модуля, 8 лабораторных работ.

Работа по лабораторному модулю проходит на протяжении трех занятий:

1. *Семинар по теме лабораторного модуля.*
2. *Допуск и выполнение лабораторной работы.*
3. *Защита лабораторного модуля.*

Для оптимизации процесса подготовки студента к лабораторному практикуму использована единая форма протоколов лабораторных работ:

1. *Название лабораторного модуля. Целевые задачи.*
2. *Название лабораторной работы.*

3. *Краткое теоретическое введение (основные законы, формулы, уравнения, относящиеся к данному методу исследования).*
4. *Ответы на вопросы для допуска к выполнению лабораторной работы*
Решение задач для допуска.
5. *Экспериментальная часть:*
 - цель работы;
 - объекты исследования, реактивы;
 - оборудование, схема прибора, установки;
 - условия проведения эксперимента (концентрация растворов, температура, рН раствора и т.д.);
 - таблица для записи результатов измерений, наблюдений, а также справочных данных;
 - расчеты по экспериментальным данным;
 - вывод или заключение о результатах данной работы;
 - решение задач к защите лабораторной работы.

Все записи в лабораторном протоколе должны быть выполнены ручкой, причем экспериментальные данные и наблюдения заносятся в протокол **по мере выполнения эксперимента**, а теоретические расчеты по соответствующим уравнениям должны быть сделаны и записаны во время домашней подготовки к выполнению лабораторного практикума. Графические зависимости, требуемые условиями выполненного эксперимента, необходимо чертить строго на **миллиметровой бумаге**, соблюдая общие правила построения графиков ([5], с. 6). График нужно вклеить в на место, которое для него отведено.

При заполнении отдельных граф протоколов лабораторных работ, а также при решении задач необходимые справочные данные можно найти в [5], а также в Кратком справочнике физико-химических величин под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.

Завершив выполнение эксперимента, **студент обязан подписать его результаты у группового преподавателя (при этом делается запись в маршрутном листе) и привести в порядок свое рабочее место.**

Чтобы работа считалась *полностью выполненной*, необходимо сделать расчеты по экспериментальным данным, построить требуемые графики, грамотно сформулировать выводы, включающие решение ряда задач.

В маршрутном листе преподавателем также делается запись.

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории двух лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

Образцы входных тест-контролей к практическим занятиям и к лабораторному практикуму, образцы контрольных работ «**Поверхностные явления. Адсорбция**» и «**Дисперсные системы**», а также некоторые примеры заданий централизованного экзаменационного тестирования приведены в части «**Приложение**» данного пособия.

Подготовка методических материалов к практическим занятиям была распределена между авторами следующим образом:

Кузьменко А.Н. – **темы** 6, 8.
Хачатурян М.А. – **темы** 1, 2, 3, 7, 10.
Слонская Т.К. – **темы** 4, 9.
Плахотная О.Н. – **темы** 10, 11.

Работая над Пособием, авторы ставили перед собой ряд задач:

- оптимизировать подготовку студентов к практическим занятиям и к лабораторному практикуму за счет развития навыков работы с лекциями, с учебной и справочной литературой;
- ориентировать студента на серьезную подготовку и грамотное проведение физико-химического и коллоидно-химического эксперимента, с соблюдением правил работы в химической лаборатории;
- сформировать у студента осознанный подход к обработке экспериментальных данных, построению графических зависимостей и расчетов по ним.

Приобретенные практические навыки, безусловно, помогут студентам при изучении последующих базовых химических и специальных дисциплин Учебного плана, при выполнении студенческих НИР, послужат успешному прохождению промежуточных и итоговой аттестаций и, несомненно, будут востребованы в работе по будущей специальности.

Желаем успеха!

Коллектив авторов

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ершов Ю.А.* Коллоидная химия : учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
2. *Харитонов Ю.Я.* Физическая химия : учебник. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2009.
4. *Харитонов Ю.Я., Хачатурян М.А.* Электронная библиотека. Том 13. Физическая и коллоидная химия. – М.: Русский врач, 2005.
5. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов по курсам физической, физической и коллоидной химии / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.Я. Харитонova. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2019.
6. Учебное пособие к лабораторным занятиям по физической и коллоидной химии. Часть 2 / Под ред. И.И. Краснюка (мл.), Ю.А. Ершова. – М.: Издательство Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, 2020.

При подготовке пособия были использованы методические разработки к практическим занятиям по курсу физической и коллоидной химии кафедры неорганической, физической и коллоидной химии ММА им. И.М. Сеченова (авторы: Ю.А. Ершов, М.А. Хачатурян, Л.В. Иванова, В.И. Бойко, К.М. Салимова).

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. В химической лаборатории студенты работают в *белом халате*, соблюдают тишину и порядок в лаборатории.
2. Рабочее место не должно быть загромождено лишними вещами, за исключением книг, тетрадей, химической посуды, необходимых для выполнения текущего задания. *Портфели, сумки, прочие предметы должны находиться в специально отведенном для них месте (по указанию преподавателя).*
3. Студенты должны бережно обращаться с аппаратурой, химической посудой и реактивами, за порчу аппаратуры и посуды каждый студент несет личную материальную ответственность.
4. Горящие горелки, а также включенные электроприборы оставлять без надзора **ВОСПРЕЩАЕТСЯ**. Включать в сеть электронагревательные приборы можно только сухими руками и в розетку с соответствующим напряжением. Следует помнить, что ток напряжением 127–220 В **опасен для жизни**.
5. Нельзя засорять раковины бумагой, использованные фильтры бросать только в специальную посуду.
6. Соблюдать **ОСОБУЮ ОСТОРОЖНОСТЬ** при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работать с ними разрешается только под тягой. Если концентрированную кислоту или щелочь требуется наливать в пробирку, необходимо держать ее на расстоянии вытянутой руки от глаз.
7. При разбавлении водой минеральных кислот (серной, соляной и др.), концентрированных растворов едких щелочей, выделяющих при этом тепло, следует приливать их тонкой струей в холодную воду при одновременном помешивании.
8. Нельзя выливать хромовую смесь и растворы концентрированных кислот и щелочей в раковину. Если это необходимо, надо предварительно их нейтрализовать.
9. Работу с огнеопасными веществами, бензином, спиртами производить вдали от пламени.
10. Нельзя пить воду из химической посуды, употребляемой в работе.
11. Нельзя пробовать на вкус и вдыхать химические вещества.
12. Нельзя набирать ядовитые и едкие вещества в пипетку ртом. Для этого использовать пипетку с резиновой грушей.

13. При попадании раствора едких щелочей и кислот на *кожу* необходимо обмыть пораженное место водой, а затем раствором NaHCO_3 , $\omega=3\%$ (при попадании кислоты) или раствором CH_3COOH , $\omega=2\%$ (при попадании щелочи).
14. При попадании агрессивных веществ в *глаза* необходимо промыть водой, а затем 3% раствором NaHCO_3 (если кислота), или насыщенным раствором борной кислоты (если щелочь).
15. **По окончании работы студент обязан привести в порядок свое рабочее место.**

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

ТЕМА 1.

Дисперсные системы, основные понятия. Расчет дисперсности (D), удельной поверхности дисперсной фазы ($\Omega_{уд}$) гидрофобных дисперсных систем. Способы выражения концентрации дисперсных систем

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 1. §§ 1.1, 1.5, с. 12–14, 16–21.
[1], глава 2. §§ 2.1–2.4, с. 23–43.
[5], с. 87–89.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

дисперсная система
.....
дисперсная фаза
.....
дисперсионная среда
.....
гетерогенность
.....
дисперсность
.....
грубодисперсная система
.....
высокодисперсная (нанодисперсная) система
.....
истинные растворы
.....
грубые взвеси
.....
лиофильные дисперсные системы
.....
привести примеры
.....

лиофобные дисперсные системы

.....

привести примеры

.....

свободнодисперсные системы

.....

привести примеры

.....

связнодисперсные системы

.....

привести примеры

.....

2. Ответить на вопросы:

Коллоидная химия – это наука

.....

С именем ученого связано (кратко охарактеризовать научный вклад):

Томас Грем –

.....

Ф.Ф. Рейс –

.....

М.М. Цвет –

.....

Т. Сведберг –

.....

Жан Перрен –

.....

Р.А. Зигмонди –

.....

Д. Гиббс –

.....

Н.П. Песков –

.....

П.А. Ребиндер –

.....

Б.В. Дерягин –

.....

И. Ленгмюр –

.....

А. Эйнштейн –.....

М. Смолуховский –

конденсационный метод получения дисперсных систем можно реализовать следующими способами:.....

диспергационный метод получения дисперсных систем можно реализовать следующими способами:

а) в химико-фармацевтической промышленности

б) в аптечном производстве

пептизация – это.....

очистку дисперсных систем от примесей осуществляют следующими методами:.....

3. Привести формулы для расчета:

- поверхности сферической частицы с диаметром d ; с радиусом r
- объема сферической частицы с диаметром d ; с радиусом r
- массы сферической частицы с диаметром d ; с радиусом r , плотностью ρ
- дисперсности частиц дисперсной фазы.....
- поверхностной энергии Гиббса поверхностного слоя площадью Ω

4. Выбрать правильные ответы:

- Метод пептизации для получения гидрозоля относится к методу:
 - а) физического диспергирования;
 - б) физической конденсации;
 - в) химического диспергирования;
 - г) химической конденсации.
- К каким типам дисперсных систем относятся: эмульсии, золи, пыли, туманы?.....
 - а) т / ж; б) т / г; в) ж / т; г) ж / ж; д) ж / г; е) г / т; ж) г / ж.

• Один и тот же объем кварцевого песка измельчается в шаровой мельнице:

а) на воздухе; б) в воде; в) гептане.

Укажите, в каком случае работа диспергирования будет минимальна.

• К каким типам дисперсных систем относятся: порошки, суспензии, пемзы, молоко, мыльная пена, бактерии?.....

а) т/ж; б) т/г; в) ж/т; г) ж/ж; д) ж/г; е) г/т; ж) г/ж.

5. Решить задачи.

5.1. Вычислите удельную поверхность золя As_2S_3 , средний диаметр частиц которого равен $1,2 \cdot 10^{-9}$ м, плотность вещества дисперсной фазы равна $3,43 \cdot 10^3$ кг/м³.

.....
.....
.....

5.2. Какова удельная поверхность порошка, состоящего из 2 фракций с $\Omega_{уд,1} = 1 \cdot 10^3$ м²/кг (20%) и $\Omega_{уд,2} = 35 \cdot 10^3$ м²/кг (80%)?

.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Часть 1. Основные понятия

- Можно ли считать дисперсной системой взвесь $BaSO_4$ в воде, если средний диаметр частиц составляет: а) $1 \cdot 10^{-3}$ м, б) $1 \cdot 10^{-5}$ м, в) $1 \cdot 10^{-8}$ м? Какова дисперсность этих систем? Какова удельная поверхность 1 кг дисперсной фазы, если плотность дисперсной фазы $4,5 \cdot 10^3$ кг/м³?
- Какая из рассмотренных дисперсий обладает более высокой поверхностной энергией Гиббса (G_Ω , Дж/кг)? Во сколько раз?
- Какая из дисперсий более адсорбционно активна?
- Чем обусловлена высокая слеживаемость лекарственных порошков?

Часть 2. Классификация дисперсных систем

• Как следует классифицировать нижеперечисленные системы:

- а) порошок анестезина с d частиц $1 \cdot 10^{-4}$ м?
- б) порошок анестезина в воде с d частиц $1 \cdot 10^{-6}$ м?
- в) 5% водный раствор глюкозы?
- г) 10% водный раствор пепсина?
- д) молоко при комнатной температуре? майонез?

Какие из этих систем получаются самопроизвольно, а какие требуют энергетических затрат извне?

Часть 3. Способы выражения концентрации дисперсных систем (см. [5], с. 88)

- **Массовая концентрация**.....
-
- **Частичная концентрация**.....
-
- **Молярная концентрация**
-
- **Массовая доля**
-
- **Объемная доля**.....
-

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 2**: «Поверхностные явления. Расчеты по уравнению Шишковского»; по **ТЕМЕ 3**: «Адсорбция. Расчеты по уравнениям Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха. Расчет параметров молекулы ПАВ и монослоя».
2. Решить задачи [5], №№ 1–3, с. 99.

ТЕМА 2.

Поверхностные явления. Расчеты по уравнению Шишковского

ТЕМА 3.

Адсорбция. Расчеты по уравнениям Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха.

Расчет параметров молекулы ПАВ и монослоя

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 3. §§ 3.1–3.1.4; 3.2.1; с. 12–14, 16–21.
[5] с. 89–94.
[6] с. 34–41, 45–48.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

поверхностное натяжение

- а) в энергетической трактовке**.....
-
- б) в силовой трактовке**
-

Привести математическую запись, указать единицы измерения.....

.....

работа когезии, единицы измерения

.....

работа адгезии, единицы измерения

.....

краевой угол смачивания

.....

удельная теплота смачивания, единицы измерения

.....

коэффициент гидрофильности

.....

поверхностная энтальпия, поверхностная плотность энтальпии, единицы измерения

поверхностная энтропия, поверхностная плотность энтропии, единицы измерения

поверхностно-активное вещество (ПАВ)

.....

поверхностно-инактивное вещество (ПИВ)

.....

поверхностно-неактивное вещество (ПНВ)

.....

поверхностная активность, единицы измерения

.....

смачивание.....

.....

адсорбция, единицы измерения

.....

десорбция.....

.....

хемосорбция.....

.....

адсорбент.....

.....

адсорбат, адсорбтив.....

.....

сорбент.....

.....

избыточная адсорбция по Гиббсу.....

.....

эквивалентная ионная адсорбция.....
.....
неэквивалентная ионная адсорбция.....
.....
привести формулировку правила Фаянса-Панета.....
.....
.....
изоморфные ионы, *примеры*.....
лиотропные ряды Гофмейстера,
.....
примеры.....
иониты.....
.....
катиониты, *примеры*
.....
аниониты, *примеры*.....
.....
амфолиты, *примеры*
.....
обменная емкость ионита.....
.....
хроматография.....
.....

2. Записать уравнения:

Юнга.....
.....
Дюпре.....
.....
Дюпре-Юнга.....
.....

Гиббса-Гельмгольца для граничной фазы (*зависимость поверхностного натяжения от температуры*).....
.....

изотермы поверхностного натяжения Шишковского, указать физический смысл констант уравнения.....
.....

Дюкло-Траубе (правило), дать формулировку.....
.....
.....

изотермы адсорбции Гиббса.....
.....

изотермы адсорбции Ленгмюра, указать физический смысл констант уравнения.....
 изотермы адсорбции Фрейндлиха, указать физический смысл констант уравнения.....
 изотермы бислойной (полимолекулярной) адсорбции по теории БЭТ

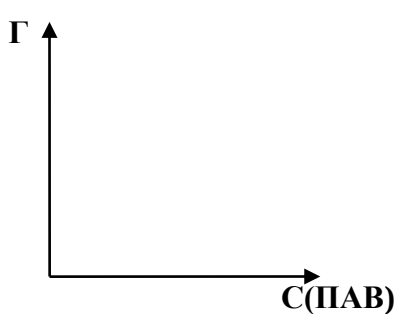
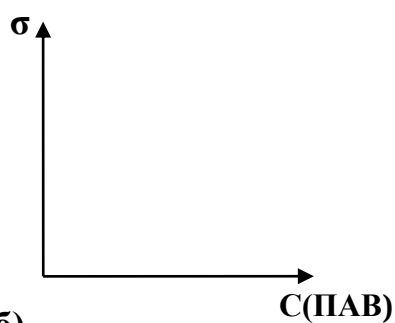
3. Привести формулы для расчета:

- *поверхностной активности σ (ПА), единицы измерения.....*
- *площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном мономолекулярном слое Ω_0 , единицы измерения*
- *длины молекулы ПАВ(или толщины мономолекулярного слоя) δ , единицы измерения.....*
- *адсорбции растворенного вещества на поверхности твердых тел Γ , моль/г (на основе экспериментального определения молярных концентраций адсорбтива до и после адсорбции).....*

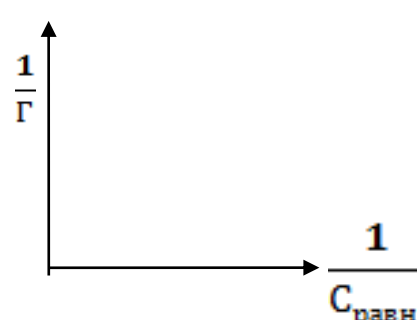
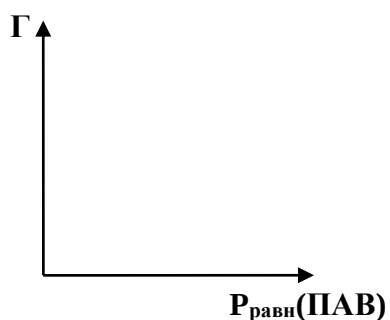
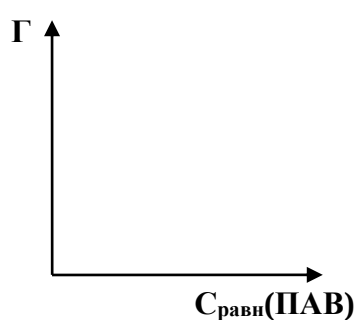
4. Начертить графики в предложенной системе координат:

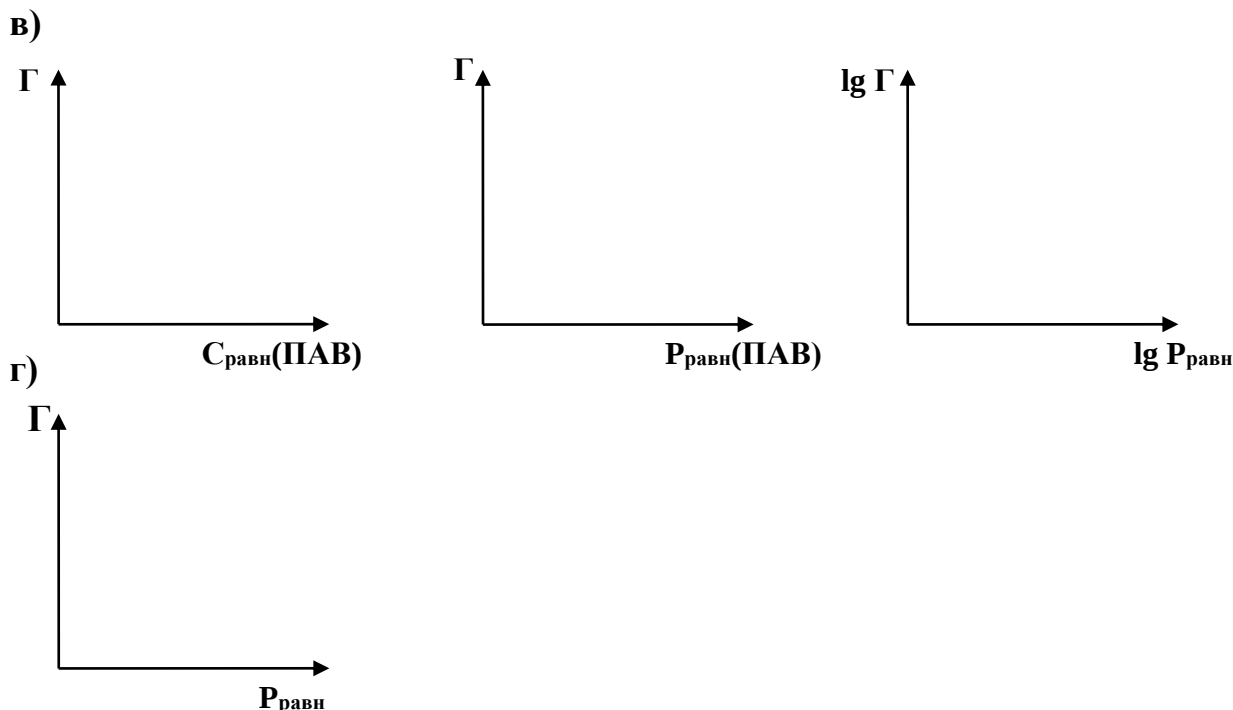
- а) $\sigma - C(\text{ПАВ})$; $\Gamma - C(\text{ПАВ})$ – в соответствии с уравнением Гиббса
 б) $\Gamma - C_{\text{равн}}(\text{ПАВ})$; $\Gamma - P_{\text{равн}}(\text{ПАВ})$; $1/\Gamma - 1/C_{\text{равн.}}$ – в соответствии с уравнением Ленгмюра
 в) $\Gamma - C_{\text{равн}}(\text{ПАВ})$; $\Gamma - P_{\text{равн}}(\text{ПАВ})$; $\lg \Gamma - \lg P_{\text{равн.}}$ – в соответствии с уравнением Фрейндлиха
 г) $\Gamma - P_{\text{равн.}}$ – в соответствии с уравнением бислойной адсорбции БЭТ

а)



б)



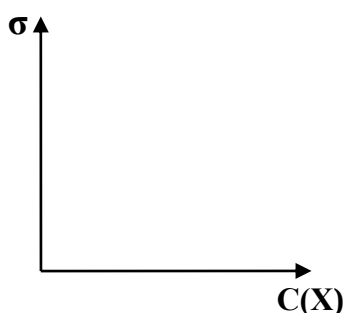


5. Ответить на вопросы:

- **распределите нижеприведенные вещества по классам ПАВ, ПИВ, ПНВ:**
хлорид калия, глюкоза, масляная кислота, уксусная кислота, олеат натрия, бутанол, бутиламин, нитрат кальция, мочевины, валериановая кислота, стеарат калия, стеариновая кислота

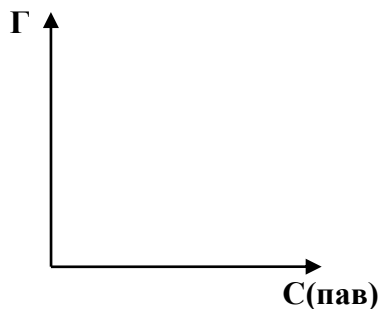
ПАВ
 ПНВ
 ПИВ

- **распределите вышеприведенные вещества по соответствующим кривым графика $\sigma = f(C(X))$:**



- **для гомологов ряда одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ были определены следующие значения поверхностной активности: а) $10 \cdot 10^{-5}$; б) $0,9 \cdot 10^{-5}$; в) $3,0 \cdot 10^{-5}$; д) $29,3 \cdot 10^{-5}$ Дж • м/моль. Соотнесите эти значения с формулами спиртов: бутанол, гептанол, пентанол, пропанол и нарисуйте изотермы адсорбции для этих веществ на границе раствор – воздух. Проверьте применимость правила Дюкло-Траубе.**

.....



- сформулируйте правило выравнивания полярностей П.А. Ребиндера

.....

.....

.....

- для извлечения анилина из водной среды следует использовать в качестве адсорбента:

а) силикагель; б) уголь; в) каолин; г) оксид магния; д) сажу.

Показать схематически строение мономолекулярного слоя из молекул адсорбтива на поверхности адсорбента.....

.....

.....

.....

- для извлечения фенола из его раствора в толуоле следует использовать в качестве адсорбента: *силикагель, уголь, каолин, оксид магния, сажу*

.....

Показать схематически строение мономолекулярного слоя из молекул адсорбтива на поверхности адсорбента.

.....

.....

.....

- краевой угол смачивания раствора, содержащего ПАВ, по сравнению с краевым углом чистого растворителя:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется.

- выберите вещество, снижающее поверхностное натяжение воды: *сахароза; хлорид калия; масляная кислота; соляная кислота*

.....

- влияет ли температура на физическую адсорбцию и если влияет, то как?

- влияет ли температура на хемосорбцию и если влияет, то как?

.....

6. Решить задачи.

6.1. Рассчитайте адсорбцию органической кислоты из 50 мл 0,15М водного раствора на поверхности активированного угля массой 5г, если равновесная концентрация кислоты составила 0,05 моль/л.

.....

.....

.....

.....

6.2. Смачивание поверхности стекла водой меняется при введении катионного ПАВ (додецилметиламмоний бромида).

Постройте изотерму смачивания: $\cos \Theta = f(C_{\text{ПАВ}})$, определите точку инверсии смачивания ($\cos \Theta = 0$) и рассчитайте работу адгезии, используя приведенные ниже данные:

$C_{\text{ПАВ}}$, ммоль/л	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1	2	5	10
$\sigma_{\text{ж-г}}$, мДж/м ²	72	71,5	70,1	63,2	56,2	50,9	41,0
Θ , град	0	47	85	92	82	57	0

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Место для графика

Теоретическая часть

Поверхность твердых тел, так же как и жидкостей, обладает избытком поверхностной энергии за счет неуравновешенных связей в кристаллической решетке. Поэтому на границе раздела между твердым телом и жидкостью может происходить адсорбция веществ, понижающих поверхностную энергию.

Поскольку адсорбция протекает на поверхности адсорбента, то чем больше его поверхность, тем выше способность к адсорбции. Особое значение имеют при этом неровности поверхностей, так как на выступающих участках твердого адсорбента («активных центрах») адсорбция идет особенно сильно. Наибольшей поверхностью обладают пористые, порошкообразные вещества. Важнейшим из адсорбентов является специально обработанный уголь, который называется **активированным** – поверхность 1 г угля составляет от 500 до 1000 м².

В виде препарата «карболен» активированный уголь применяется в медицине для связывания ядов, попавших в желудочно-кишечный тракт.

Из неорганических сорбентов в фармацевтической промышленности широко используются препараты диоксида кремния SiO₂ в виде искусственно полученного силикагеля, многие силикаты, карбонаты, фосфаты и пр.

Органические сорбенты естественного происхождения большей частью относятся к углеводам: крахмал, целлюлоза, агар-агар и пр.

Адсорбция растворенных веществ на твердой поверхности гораздо сложнее, чем адсорбция их в поверхностном слое жидкости. Количество растворенного вещества, адсорбируемое определенным количеством адсорбента, зависит от: а) природы адсорбента и его поверхности, б) природы растворителя, из которого происходит адсорбция, в) природы растворенного вещества и его концентрации, г) температуры.

Зависимость адсорбции от свойств твердой поверхности и природы растворителя тесно связана с явлением смачивания.

Контакт жидкостей с твердой поверхностью происходит во многих технологических процессах изготовления лекарственных форм.

Смачивание – явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними.

Интенсивно ли это взаимодействие? Если тонкую стеклянную палочку вынуть из колбы с водой, то на ее кончике можно увидеть капельку воды: силы взаимодействия достаточно велики – энергия притяжения между разнородными молекулами (H₂O – Na₂SiO₃) оказалась больше аналогичной между однородными молекулами (H₂O – H₂O). Следовательно, работа адгезии (**W_а**) для границы раздела тв-ж больше работы когезии ж-ж (**W_к**).

Вода хорошо смачивает стекло, алюмосиликаты, ионные кристаллы и другие поверхности, несущие ионы или образующие их в процессе

гидратации (**гидрофильные поверхности, краевой угол смачивания $\theta < 90^\circ$; $\cos\theta > 0$** , рис. 1а).

В этом случае работа адгезии W_a больше работы когезии W_k и чем больше работа адгезии, тем больше $\cos\theta$.

В то же время вода не смачивает парафин, сажу, графит, активированный уголь, жиры и другие неполярные вещества (**гидрофобные поверхности, краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$; $\cos\theta < 0$** , рис. 1б), поскольку работа когезии воды, этой сильно полярной жидкости, велика.

Гидрофобные поверхности смачиваются преимущественно жидкими углеводородами. Гептан, этиловый спирт, бензол и другие жидкости с низкими значениями $\sigma_{жг}$ смачивают практически любую твердую поверхность, ртуть практически не смачивает твердые поверхности ($\sigma_{жг}=484 \text{ мДж/м}^2$).

Работа адгезии – работа разрыва межфазного поверхностного слоя, отнесенная к единице поверхности. Для системы ТЖ она затрачивается на образование двух новых поверхностей (ЖГ, ТГ) и выигрывается за счет исчезновения исходной межфазной границы (ТЖ). Для данной системы работа адгезии равна: $W_a [\text{Дж/м}^2] = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{тж}$ – **уравнение Дюпре**

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta) \text{ – уравнение Дюпре-Юнга.}$$

Чем больше силы межфазного(адгезионного) взаимодействия на границе раздела т-ж, тем меньше межфазное поверхностное натяжение на этой границе.

Работа когезии – работа, необходимая для разрыва однородной объемной фазы, отнесенная к единице поверхности. $W_k = 2\sigma_{жг}$, $[\text{Дж/м}^2]$.

Чем больше силы когезии между молекулами внутри данной фазы, тем больше поверхностное натяжение на границе раздела ж-г.

Какова природа сил взаимодействия, влияющих на возможность смачивания?

1. Силы межмолекулярного взаимодействия (молекулярные силы). Действуют между молекулами с насыщенными химическими связями и быстро уменьшаются при увеличении расстояния между последними (короткодействующие силы).
2. Силы химического взаимодействия (вторичные в явлениях смачивания). Наиболее заметно проявляют себя при высоких температурах.

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами подчиняется одному **общему правилу**: *чем лучше данный растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем меньше адсорбция растворенного вещества из данного растворителя на этой поверхности. Если растворитель плохо смачивает данную твердую поверхность, то адсорбция молекул растворенного вещества на ней будет велика.*

Когда растворитель хорошо смачивает поверхность адсорбента, поверхностное натяжение на границе ж-тв сильно понижается за счет работы адгезионных сил, и поверхность адсорбента оказывается покрытой слоем адсорбированных молекул растворителя. Для молекул растворенного вещества не остается места на поверхности адсорбента или возможна конкурентная адсорбция. Если растворитель не смачивает поверхности адсорбента, то на его поверхности остается достаточно места для адсорбции растворенного вещества.

Поэтому для *адсорбции веществ из водных растворов* применяют *адсорбенты с гидрофобной поверхностью* (очистка водных растворов сахарозы, глюкозы активированным углем) – рис. 2а. Гидрофильные адсорбенты применяют для очистки органических растворителей, таких как бензол, толуол, для осветления растворов в производстве многих фармацевтических препаратов – рис. 2б.

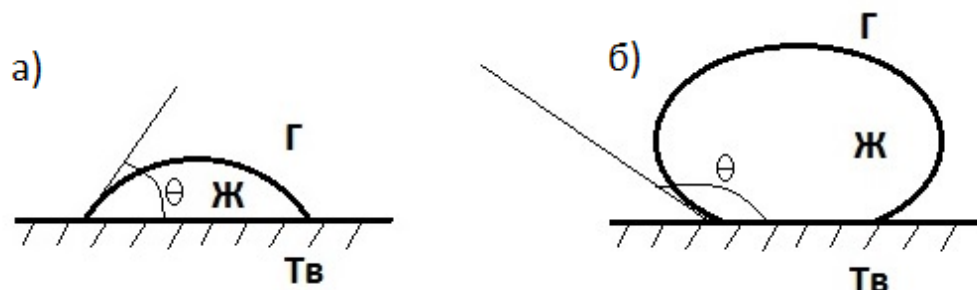


Рис. 1. Краевые углы смачивания θ : а) поверхность смачивается жидкостью; б) поверхность не смачивается жидкостью.

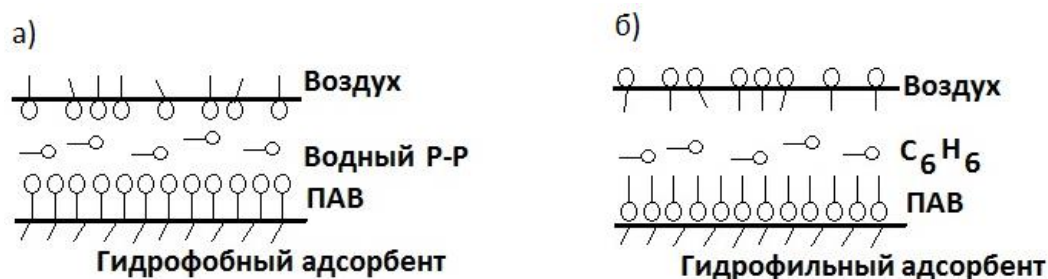


Рис. 2. Адсорбция ПАВ: а) из водных растворов; б) из неводных растворов.

В одних случаях смачивание обеспечивает нормальное протекание процесса, в других – может быть вредным.

Как регулировать смачивание? Заставить жидкость смачивать данную поверхность можно, если увеличить работу адгезии со смачиваемой поверхностью за счет уменьшения поверхностного натяжения жидкости ($\sigma_{ж-г}$), а, следовательно, и молекулярных сил когезии. Это достигается добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) – *смачивателей* в данную жидкость.

Молекулы смачивателей дифильны и адсорбируются на поверхности воды, ориентируясь углеводородными цепями наружу в воздух.

На поверхности воды образуется пленка углеводорода, что и определяет понижение поверхностного натяжения и одновременно повышение смачивающей способности.

Пример. Парафин – гидрофобный материал. Вода на поверхности парафина образует тупой угол ($\theta > 90^\circ$), так как работа адгезии мала. Растворение бутилового спирта в воде приводит к улучшению смачивания парафина. Почему?

Молекулы спирта адсорбируются не только на границе вода – воздух, но и на границе вода – парафин.

Как при этом ориентированы дифильные молекулы спирта? Воспользуемся **правилом выравнивания полярностей**, предложенным **П.А. Ребиндером**: *на межфазной границе молекулы третьего вещества располагаются так, чтобы уменьшить разность полярностей между контактирующими фазами.*

В данном случае полярные группы молекул спирта повернутся в сторону воды, а неполярные углеводородные цепочки – в сторону парафина. В результате произойдет **гидрофилизация** поверхности парафина – парафин будет смачиваться водой, $\theta < 90^\circ$ (рис. 3а).

Большое распространение получили методы, основанные на том, что твердая поверхность до контакта с жидкостью покрывается тонким слоем специально подобранного вещества.

Это может привести к качественному изменению характера взаимодействия между жидкостью и твердой поверхностью. При этом величина краевого угла смачивания θ может изменяться в широких пределах – рис. 4.

Пример. Чистое стекло – гидрофильный материал, очень хорошо смачивается водой. Если стеклянную поверхность покрыть тонким слоем стеариновой кислоты, то смачивание водой не наблюдается, $\theta > 90^\circ$ (рис. 3б).

Подобная обработка твердой поверхности, в результате которой она перестает смачиваться водой, называется **гидрофобизацией**. Этот прием имеет большое практическое значение. Так, пропитка тканевых изделий, используемых в фармации, специальными органическими веществами, плохо смачивающимися водой, делает изделия водонепроницаемыми.

При гидрофобизации поверхности период смачивания уменьшается.

При этом важно хорошее сцепление органической пленки с твердой поверхностью и ее плохая растворимость в воде.

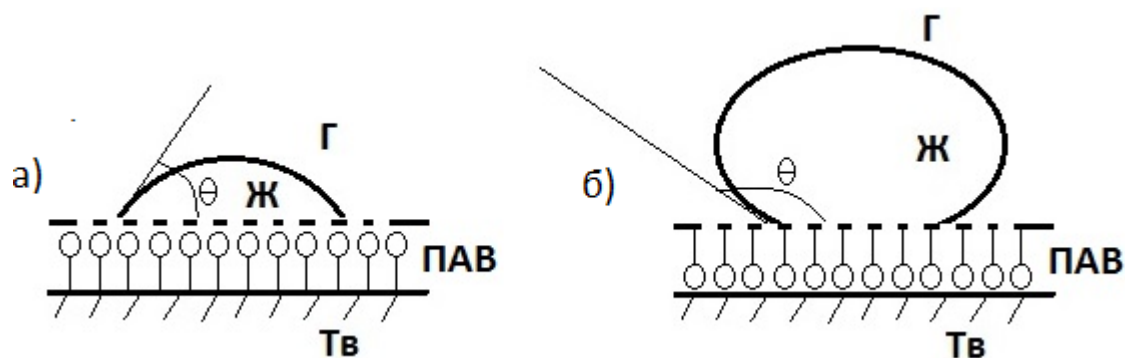


Рис. 3. Модифицирование твердой поверхности: **а)** гидрофилизация поверхности парафина; **б)** гидрофобизация поверхности стекла.

Модифицирование поверхности (гидрофобизация, гидрофилизация) изменяет $\cos \Theta$ – рис. 4.

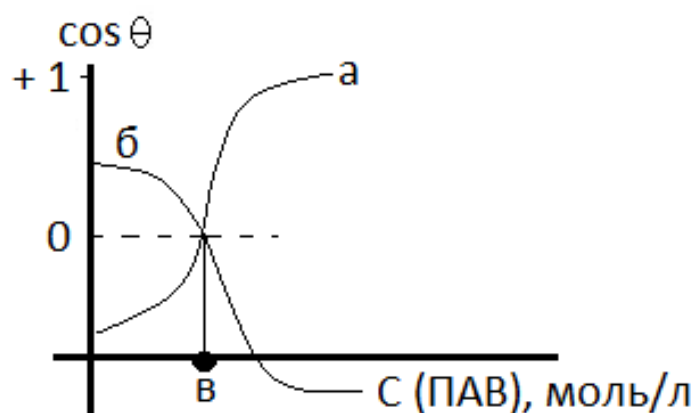


Рис. 4. Модифицирование твердой поверхности:

а – гидрофилизация твердой поверхности;

б – гидрофобизация твердой поверхности;

в – инверсия при смачивании.

Инверсия смачивания находит практическое применение при предотвращении отсыревания гигроскопических порошков: создается защитная пленка из ориентированных наружу углеводородных цепей ПАВ на частицах порошка, что заметно ослабляет его взаимодействие с водяными парами (рис. 3б).

При соприкосновении твердой фазы с двумя несмешивающимися жидкостями – полярной и неполярной, каждая из которых может смачивать твердую поверхность – имеет место **избирательное смачивание**. Как правило, чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства. Полярность жидкости характеризуется дипольным моментом, поляризуемостью, диэлектрической проницаемостью и в значительной мере определяет значение ее поверхностного натяжения на границе раздела ж-г.

Жидкость, лучше смачивающую твердую поверхность, называют **избирательно смачивающей**. Твердые поверхности, избирательно

смачивающиеся водой – *гидрофильные поверхности*, избирательно смачивающиеся неполярными жидкостями – *гидрофобные (олеофильные) поверхности*.

Общее правило при избирательном смачивании: *из двух жидкостей лучше смачивает твердую поверхность та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая, а энергия межмолекулярного взаимодействия наибольшая.*

Смачивание является процессом, при котором в системе происходит уменьшение поверхностной энергии, и поскольку поверхностное натяжение на границе тв. поверхность – воздух всегда больше, чем на границе тв. поверхность – жидкость, смачивание всегда сопровождается выделением тепла. *Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями; для гидрофобных поверхностей наблюдается обратная зависимость.*

Коэффициент гидрофильности определяется отношением теплоты смачивания порошкообразного вещества водой и жидким углеводородом. Для гидрофильных поверхностей он больше 1, для гидрофобных – меньше 1.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

- Почему раньше в термодинамике не рассматривался поверхностный слой и его изменения в физико-химическом процессе?
- Что является причиной проявления σ ?
- От каких факторов зависит σ индивидуальных веществ?
- Какая жидкость имеет более высокое значение σ на границе с воздухом: фенол – бензол? уксусная кислота – метанол? метанол – этанол?
- Как изменяется внутреннее давление и, следовательно σ , при добавлении в воду: а) ПАВ; б) ПИВ; в) ПНВ?
- Как по изотерме поверхностного натяжения определить поверхностную активность (ПА) при заданной концентрации?

Задача 1. При 298 К поверхностное натяжение раствора ПАВ с концентрацией $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ равно $6 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, а с концентрацией $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ равно $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$. Вычислить поверхностную активность ПАВ в данном интервале концентраций.

Задача 2. Поверхностное натяжение водных растворов уксусной и пропионовой кислот концентрации $0,05 \text{ моль/л}$ при 293 К, соответственно, равны $71,2 \cdot 10^{-3}$ и $67,7 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определить поверхностную активность кислот, установить, соблюдается ли правило Дюкло-Траубе, рассчитать поверхностную активность масляной кислоты той же концентрации ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

- Как располагаются изотермы поверхностного натяжения водных растворов двух ближайших гомологов, например, этилового и пропилового спирта? Проиллюстрировать соответствующим графиком.
- Во сколько раз поверхностная активность бутанола больше или меньше поверхностной активности этанола?
- Как изменится коэффициент Траубе с повышением температуры?
- Как будут располагаться изотермы поверхностного натяжения гомологов, если воду заменить неполярным растворителем?
- Какую эмпирическую кривую описывает уравнение Шишковского? Для какой длины цепи гомологов оно справедливо?
- Физический смысл эмпирических констант B и A в уравнении Шишковского, единицы измерения.
- Область применения уравнения Гиббса.

Задача 3. На основании данных задачи 2 рассчитать:

- адсорбцию пропионовой кислоты из водного раствора с концентрацией 0,025 моль/л;
- величину предельной адсорбции (константа A в уравнении Шишковского равна 7,2 л/моль);
- адсорбционную константу равновесия для масляной кислоты.

На основании изотерм поверхностного натяжения уксусной, пропионовой и масляной кислот построить изотермы адсорбции (схематически).

Различается ли величина предельной адсорбции для соединений одного гомологического ряда?

Задача 4. 20 мл раствора уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/л взболтали с 3 г активированного угля. После достижения равновесия на титрование 5 мл пошло 5 мл 0,05 моль/л раствора КОН. Определить адсорбцию кислоты 1 г угля.

Задачи 5, 6: условия см. [5], с. 92–93.

Вопросы для повторения:

1. Как влияет межмолекулярное взаимодействие на величину поверхностного натяжения?
2. Какое минимальное значение σ может иметь водный раствор ПАВ, например, раствор уксусной кислоты?
3. Является ли деление на ПАВ, ПИВ, ПНВ абсолютным или оно зависит от природы растворителя?
4. Что такое положительная и отрицательная адсорбция?
5. Как теоретически обосновать правило Дюкло-Траубе?

6. Как отличаются физическая и химическая адсорбция по следующим показателям: природа адсорбционных сил, избирательность, обратимость, зависимость от температуры, теплота процесса, скорость?
7. Что определяет угол смачивания при равновесии трехфазной системы?
8. Как можно управлять процессом смачивания?
9. Как с помощью ПАВ можно гидрофилизировать гидрофобную поверхность? Что такое инверсия при смачивании?
10. Как предотвратить отсыревание гигроскопических порошков?
11. Как подобрать порошок с учетом его гидрофильности для стабилизации гетерогенной системы, (например, эмульсии)?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 4:** «Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем»
2. Решить задачи [5], №№ 8–10, 13, 15, 17, 18, 24, с. 100–103.

ТЕМА 4.

Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 2, § 2.4, с. 43.
[1], глава 4, §§ 4.1–4.4, с. 110–147.
[5], с. 94–97.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Записать определения следующих понятий:

броуновское движение.....

диффузия.....

.....

коэффициент диффузии.....

.....

среднеквадратичное смещение (сдвиг).....

осмос.....

.....

полупроницаемые мембраны.....

седиментация.....

.....

седиментационная (кинетическая) устойчивость.....

седиментационное равновесие, факторы его определяющие

седиментационный анализ.....

методы седиментационного анализа:

- микроскопический.....
- гравиметрический.....
- метод отбора проб.....
- гидростатический.....
- центрифугирование.....

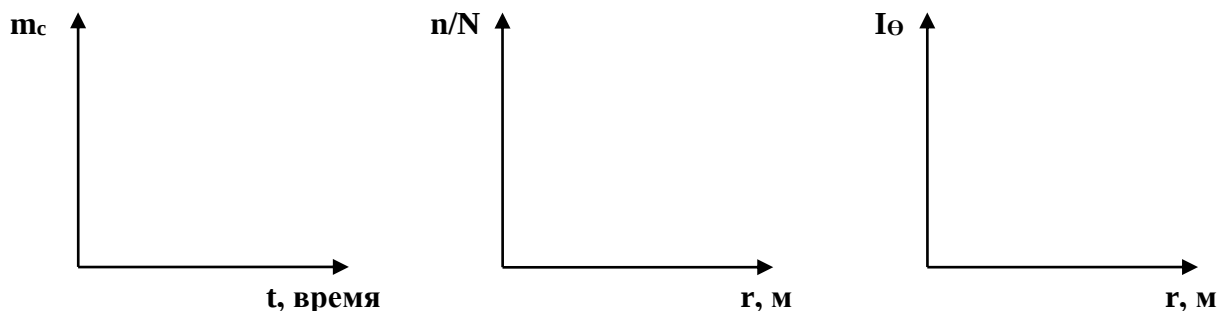
опалесценция.....

нефелометрия.....

турбидиметрия.....

Привести вид кривых:

- седиментационного анализа: $m_c = f(t)$; $n/N, \% = f(r)$
- зависимости интенсивности рассеянного света от размера частиц дисперсной фазы: $I_\theta = f(r)$



2. Ответить на вопросы:

- броуновское движение частиц дисперсной фазы обусловлено:
- скорость седиментации частиц дисперсной фазы зависит от следующих свойств дисперсной системы:.....
- как с помощью ультрамикроскопа можно определить форму и радиус частиц дисперсной фазы?

• в чем состоит принципиальное различие между нефелометрией и турбодиметрией? Приведите примеры использования этих методов в фармации.....

3. Привести формулы для расчета:

- частичной концентрации.....
- частичной концентрации, если известна массовая концентрация

- частичной концентрации, если известна массовая доля.....
- частичной концентрации, если известна объемная доля.....
- среднеквадратичного смещения (сдвига).....
- коэффициента диффузии – **уравнение Эйнштейна**.....
- среднеквадратичного смещения (сдвига) – **уравнение Эйнштейна–Смолуховского**....., где

- осмотического давления дисперсных систем – **закон Вант-Гоффа**.....

- объема сферической частицы дисперсной фазы.....

- массы частицы дисперсной фазы, исходя из данных по осмотическому давлению.....

- скорости седиментации – **уравнение Стокса**.....,
 где
- концентрации дисперсной фазы при седиментационно-диффузионном равновесии – **уравнение седиментационно-диффузионного равновесия Лапласа–Больцмана**.....,
 где.....

- интенсивности светорассеяния – **уравнение Рэлея**.....
,
 где
- коэффициента Рэлея.....,
 где.....

- мутности дисперсной системы ([1], с. 142)
-

4. Выбрать правильные ответы:

- Броуновское движение частиц дисперсной фазы обусловлено:
а) температурой; б) малыми размерами; в) электрическим зарядом;
г) тепловым движением молекул дисперсионной среды.

- Для дисперсной системы известны коэффициент диффузии, температура и вязкость дисперсионной среды. Радиус сферической частицы можно рассчитать по формуле:

а) $r = \frac{T}{D \cdot \eta}$ б) $r = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot D \cdot N_a}$ в) $r = \frac{K_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}$ г) $r = T \cdot D \cdot \eta$

- Скорость седиментации тем меньше, чем меньше:
а) вязкость дисперсионной среды; г) плотность дисперсной фазы;
б) температура; д) плотность дисперсионной среды.
в) размер частицы;

- Осмотическое давление π в дисперсной системе можно рассчитать по формуле:

а) $\pi = C(x) \cdot R \cdot T$; б) $\pi = C_v \cdot R \cdot T$; в) $\pi = C_v \cdot K_B \cdot T$; г) $\pi = (C_v/N_A) \cdot R \cdot T$.

- Чем выше дисперсность золя, тем интенсивность рассеяния света:
а) больше; б) меньше; в) не зависит от размера частиц.

5. Решить задачи.

5.1. Во сколько раз различаются значения среднеквадратичного сдвига для частиц золя золота с радиусами частиц дисперсной фазы $2 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-9}$ м?

.....
.....
.....

5.2. Рассчитать коэффициент диффузии гидрозоля с радиусом частиц $3 \cdot 10^{-8}$ м при температуре 295 К. Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

.....
.....
.....

5.3. Определить коэффициент диффузии и средний квадратичный сдвиг частицы гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за 10 секунд, если радиус частицы 50 нм, температура опыта 293 К, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

.....
.....
.....
.....
.....

5.4. Рассчитать скорость седиментации сферических частиц гидрозоля SiO_2 при следующих условиях: температура – 293К, вязкость дисперсионной среды – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность SiO_2 $2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность дисперсионной среды – $1 \cdot 10^3$ кг/м³, радиус частиц – $1 \cdot 10^{-7}$ м.

.....

.....

.....

.....

.....

5.5. Определить осмотическое давление гидрозоля золота ($\omega_{\text{масс.}} = 10\%$) с диаметром частиц, равным $1 \cdot 10^{-9}$ м, и плотностью дисперсной фазы, равной $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³, $T = 295\text{K}$. Плотность дисперсионной среды принять равной $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

.....

.....

.....

.....

.....

5.6. Как изменится интенсивность светорассеяния золя $\text{Al}(\text{OH})_3$, если при постоянной массовой концентрации дисперсной фазы размер частиц увеличится в 4 раза?

.....

.....

.....

.....

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Часть 1. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем и их взаимосвязь

1.1. Осмотическое давление.

Задача 1. Каким осмотическим давлением должен обладать коллоидный раствор золота с массовой концентрацией 2 г/л, диаметром частиц $6 \cdot 10^{-9}$ м, плотностью дисперсной фазы $19,3 \cdot 10^3$ г/л при 293 К?

- Непостоянство $\pi_{\text{золя}}$ во времени – случайность или закономерность?
- Осмотическое давление водного раствора глюкозы той же массовой концентрации, что у золя Au (задача 1), измеренное с помощью осмометра, составило $27 \cdot 10^3$ Па. Правильен ли полученный результат?
- Чем обусловлены различия в значениях π для рассмотренных растворов одинаковой массовой концентрации?

Задача 2. Рассчитать отношение осмотических давлений двух гидрозолей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ со сферическими частицами при условии:

а) одинаковая массовая концентрация, но различная дисперсность частиц:

$$D_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}; D_2 = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1};$$

б) одинаковая дисперсность, но различная массовая концентрация:

$$C_{m1} = 7 \text{ г/л}; C_{m2} = 3,5 \text{ г/л}.$$

1.2. Броуновское движение и диффузия

- Какова количественная взаимосвязь между интенсивностью броуновского движения частиц дисперсной фазы и тепловым движением молекул дисперсионной среды? Можно ли рассчитать число Авогадро на основе экспериментального изучения броуновского движения?

Задача 3. Во сколько раз различаются значения среднего сдвига для частиц золя с радиусами $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ и $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$?

1.3. Седиментация дисперсных систем. Седиментационное равновесие

- Будет ли седиментационно устойчива эмульсия, если:

а) $\rho_{д.ф.} = \rho_{д.ср.}$; б) $\rho_{д.ф.} > \rho_{д.ср.}$; в) $\rho_{д.ф.} < \rho_{д.ср.}$?

Задача 4. Рассчитать скорость и время седиментации сферических частиц Al_2O_3 в воде при следующих условиях: радиус частиц $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, плотность дисперсной фазы $3,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсионной среды $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура 293 К , высота оседания $0,1 \text{ м}$.

Оценить седиментационную устойчивость дисперсии.

Задача 5. Используя уравнение седиментационно-диффузионного равновесия:

$$C_y = C_{yo} * e^{\frac{-m_{отн} * g * l}{K_B * T}}, \quad \text{где } m_{отн} = \frac{m_{д.ф.}(\rho_{д.ф.} - \rho_{д.ср.})}{\rho_{д.ф.}},$$

вычислить высоту над поверхностью Земли, на которой концентрация частиц в аэрозоле угольного дыма уменьшается вдвое при радиусе частиц $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, плотности дисперсной фазы $1,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотностью воздуха пренебречь ($\rho_{д.ср.} = 0$).

Часть 2. Оптические свойства дисперсных систем

- Эмульсия глицерина в CCl_4 прозрачна и не рассеивает свет. В чем причина подобного явления?

Задача 6. Как изменится интенсивность светорассеяния золев $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если при сохранении неизменной массовой концентрации дисперсной фазы размер частиц уменьшить втрое?

- Необходимо определить размер частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и суспензии BaSO_4 . Исследования каких свойств данных дисперсных систем следует провести? $\eta_{\text{д.ср.}}$, $\rho_{\text{д.ф.}}$, $\rho_{\text{д.ср.}}$, c_m известны. Кратко охарактеризовать методы исследования.

Задача 7. Вычислить мутность (отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего света) дисперсной системы при $\lambda = 628$ нм. Частицы не поглощающие, радиус частиц $2,5 \cdot 10^{-8}$ м, объемная доля $\varphi = 2 \cdot 10^{-3}$, показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно равны 1,58 и 1,62.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Подготовиться к **контрольной работе № 5**. *«Поверхностные явления. Адсорбция. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем»*.

Тема 5.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 5.

«Поверхностные явления. Адсорбция.

Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 1–4.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 5.
[5], с. 107–108.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 5.
[5], с. 99–106.
5. Проработать образец варианта контрольной работы № 5 (см. Приложение).

ВВ! *Необходимо подписать результаты самостоятельной работы по ТЕМАМ 1–4 Рабочей тетради у группового преподавателя.*

ТЕМА 6.

Электрокинетические явления.

Строение ДЭС, расчеты ζ -потенциала.

Строение мицеллы гидрофобного золя. Электрофорез белков

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 5, § 5.1–5.3; с. 148–168.
[5], с. 111–114.

Домашнее задание для самоподготовки:

1. Записать определения следующих понятий:

электрофорез.....

применение электрофореза в фармации

электроосмос.....

применение электроосмоса в фармации.....

потенциал протекания.....

потенциал седиментации.....

изоэлектрическая точка белка.....

2. Привести формулы для расчета:

• *скорости электрофореза (уравнение Гельмгольца–Смолуховского),*
....., где.....

....., укажите единицы измерения

• *заряда частицы дисперсной фазы по электрофоретическим измерениям*....., где.....

• *электрофоретической подвижности*....., где.....
....., укажите единицы измерения.

3. Изобразить график зависимости потенциала поверхности φ_0 от расстояния ($\varphi_0 = f(L)$). Дайте определение понятий φ_0 и φ_δ . Какому расстоянию от поверхности соответствует ξ - потенциал? Что такое граница скольжения? Как изменяется величина ξ - потенциала при увеличении ионной силы раствора? Оцените влияние температуры на характер изменения ξ - потенциала.



4. Изобразить строение мицеллы золя, образующегося:

а) при действии избытка нитрата серебра на раствор иодида калия. Укажите составные части мицеллы.

.....

.....

.....

.....

б) при действии избытка иодида калия на раствор нитрата серебра. Укажите составные части мицеллы.

.....

.....

.....

.....

в) сформулировать правило Фаянса–Панета.....

.....

.....

.....

.....

г) сопоставить значения толщины плотного и диффузного слоев ДЭС

.....

д) указать факторы, влияющие на толщину диффузной части ДЭС.....

- в чем состоит влияние этих факторов?.....
.....
.....
- влияют ли вышеперечисленные факторы на электрокинетические свойства дисперсных систем?.....
.....
- сохраняется ли целостность ДЭС при электрокинетических явлениях?.....
.....
.....
- как заряжена мембрана из толченого Na-стекла, если при электроосмосе дисперсионная среда перемещается к катоду?.....

5. Решить задачи.

5.1. В каком направлении будут перемещаться в постоянном электрическом поле коллоидные частицы гидрозоль AgI , образовавшегося при смешивании 200 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра и 400 мл 0,15 моль/л йодида калия? Приведите формулу мицеллы золя.

.....
.....
.....
.....

5.2. В растворе содержится смесь белков: γ -глобулина крови ($pI = 6,40$), альбумина сыворотки крови ($pI = 4,64$) и цитохрома c ($pI = 10,70$). При каком значении pH можно электрофоретически разделить эти белки?

.....
.....
.....
.....

5.3. Рассчитайте ζ -потенциал частиц кварцевого стекла (SiO_2), а также толщину диффузного слоя, если электрофоретическая подвижность этих частиц в водных растворах NaCl с концентрациями $5,0 \cdot 10^{-4}$ и $6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л равна соответственно $2,2 \cdot 10^{-8}$ и $0,4 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, вязкость растворов $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 288 К.

.....
.....
.....
.....
.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

- Какие явления называются электрокинетическими? Какое явление называют электрофорезом? Какое явление называют электроосмосом?
- Имеются гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, седиментационно устойчивая суспензия BaSO_4 , седиментационно неустойчивая суспензия BaSO_4 , кварцевый песок SiO_2 ($\varnothing = 10^{-4}$ м), гель $\text{Al}(\text{OH})_3$. Какие из перечисленных дисперсных систем могут быть исследованы методом электрофореза? А какие методом электроосмоса? Как схематически иллюстрировать эти опыты?
- Для каких целей применяют методы электрофореза и электроосмоса в фармации, в медицине?
- Чем обусловлены электрокинетические явления?

Задача 1. Для получения золя AgI смешали растворы AgNO_3 и KJ равных концентраций в объемных соотношениях: а) 1:1; б) 1:2; в) 2:1. В каких случаях был получен золь AgI , какова формула мицеллы золя?

- Почему необходим избыток одного из реагентов при получении золя?
- Почему избирательно адсорбируются ионы I^- , а не ионы K^+ ? Могли бы адсорбироваться ионы Cl^- , SO_4^{2-} , если бы имелись в растворе?
- Почему избирательно адсорбируются ионы Ag^+ , а не ионы NO_3^- ? Какие ионы изоморфны ионам Ag^+ ?
- Можно ли золь AgI (задача 1, б; в) исследовать методом электрофореза? В каком направлении будет происходить движение коллоидных частиц золя AgI в постоянном электрическом поле?

Задача 2. Рассчитать ξ - потенциал коллоидных частиц гидрозоль AgI , если относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды $\varepsilon = 81$, диэлектрическая проницаемость в вакууме $\varepsilon_0 = 8,81 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость дисперсионной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², электрофоретическая подвижность $V_s = 3,7 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с.

Задача 3. Рассчитать электрокинетический потенциал частиц гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по данным электрофореза: внешняя разность потенциалов (U) равна 170 В, расстояние между электродами (L) 0,45 м, смещение границы золя к катоду (a) составило 12 мм за 30 мин. Температура опыта 298 К, вязкость дисперсионной среды $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с и относительная диэлектрическая проницаемость 78,2.

Задача 4. При каком значении рН следует разделять методом электрофореза два белка с изоэлектрическими точками рI, равными 7,7 и 6,0?

• Почему возможен электроосмос на мембранах из толченого стекла?

Задача 5. Рассчитать электрокинетический потенциал поверхности кварцевой мембраны по данным электроосмоса: сила тока (J) равна $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость раствора KCl, переносимого через мембрану (V) равна 0,02 мл/с, удельная электропроводность раствора (κ) составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость (η) равна $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) 80,1. Дисперсионная среда перемещается к катоду ([1], с. 164).

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы рабочей тетради по **ТЕМЕ 7: «Устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Расчеты $\gamma_{эл}$; $\frac{1}{\gamma_{эл}}$; λ . Коллоидная защита».**

2. Решить задачи [5], №№ 1, 4–6, с. 121–123.

ТЕМА 7.

Устойчивость и коагуляция дисперсных систем.

Расчеты $\gamma_{эл}$; $\frac{1}{\gamma_{эл}}$; λ . Коллоидная защита

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], глава 6, §§ 6.1–6.4, с. 169–207.

[5], с. 115–117.

[6], с. 58–64.

Домашнее задание для самоподготовки:

1. Записать определения следующих понятий:

устойчивость дисперсной системы

.....

агрегативная устойчивость.....

.....

седиментационная устойчивость.....

.....

коагуляция.....

.....

коалесценция.....

стабилизатор.....

эмульгатор.....

порог электролитной коагуляции, указать единицы измерения.....

.....

.....

область медленной коагуляции.....

.....

порог быстрой коагуляции

.....

.....

изоэлектрическое состояние.....

коагулирующая способность электролита, указать единицы измерения

.....

.....

гелеобразование.....

.....

пептизация.....

.....

порог пептизации.....

.....

чередование зон коагуляции.....

.....

.....

коллоидная защита.....

.....

.....

золотое число вещества.....

.....

.....

.....

фактор агрегативной устойчивости.....

.....

.....

гетерокоагуляция.....

.....

.....

2. Привести примеры:

- термодинамически неустойчивых дисперсных систем.....
-
- термодинамически устойчивых дисперсных систем.....
-
- агрегативно и седиментационно устойчивых дисперсных систем.....
-

- агрегативно устойчивых, но седиментационно неустойчивых дисперсных систем.....
- веществ-стабилизаторов дисперсных систем.....
- веществ-эмульгаторов дисперсных систем.....
- перечислить факторы агрегативной устойчивости, проиллюстрировать примерами лабораторного практикума.....

3. Ответить на вопросы:

• агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем может быть обеспечена:

- а) переходом ионов с поверхности твердой фазы в раствор;
- б) переходом ионов из раствора на твердую поверхность.

О каком факторе агрегативной устойчивости идет речь?.....

• агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем может быть обеспечена созданием на поверхности дисперсных частиц молекулярно-сольватных и адсорбционно-сольватных слоев ПАВ и ВМС.

О каком факторе агрегативной устойчивости идет речь?.....

• агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем может быть обеспечена созданием на поверхности дисперсных частиц адсорбционных слоев ПАВ и ВМС, обладающих особыми структурно-механическими свойствами.

О каком факторе агрегативной устойчивости идет речь?.....

• имеется раствор, содержащий хлорид бария, йодид кальция и бромид стронция. Какие вещества нужно добавить в небольшом количестве к этому раствору, чтобы поверхность образовавшейся твердой фазы зарядилась: а) положительно; б) отрицательно? Укажите потенциал-определяющие ионы.

5. Решить задачи.

5.1. Пороги коагуляции некоторого золя нитратом калия, хлоридом магния, сульфатом натрия равны соответственно 50,0; 0,9; 49,0 ммоль/л.

Как соотносятся между собой величины коагулирующих способностей этих электролитов?

5.2. Коагуляция золя сульфида золота объемом 1,5 л наступила при добавлении 570 мл 0,2М раствора хлорида натрия. Вычислите порог коагуляции золя ионами натрия. Как заряжена коллоидная частица золя?

.....
.....

5.3. Коагуляция золя сульфида золота объемом 650 мл наступила при добавлении 0,65 мл раствора сульфата хрома (III) с молярной концентрацией 0,025 моль/л. Вычислите порог коагуляции золя ионами хрома.

.....
.....

5.4. Коагуляция золя гидроксида железа(III) объемом 4 л наступила при добавлении 0,91 мл 10%-го раствора сульфата магния с плотностью 1,1 г/мл. Вычислите порог коагуляции золя сульфат-ионами. Как заряжена коллоидная частица золя?

.....
.....

5.5. Порог коагуляции золя сульфида золота ионами кальция равен 0,87 ммоль/л. Какой объем раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,5 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 0,5 л? Как заряжено ядро мицеллы золя?

.....
.....

5.6. Порог коагуляции золя иодида серебра сульфат – ионами равен 2,12 ммоль/л. Какой объем раствора сульфата алюминия с концентрацией 0,4 моль/л требуется для коагуляции золя объемом 0,5 л?

.....
.....

5.7. Какой минимальный объем раствора дихромата калия с концентрацией 0,01 моль/л требуется для коагуляции гидрозоль гидроксида железа(III) объемом 1 л, если порог коагуляции этого золя дихромат-ионом равен 0,06 ммоль/л?

.....
.....

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лиофобные дисперсные системы являются *принципиально термодинамически неравновесными*. Они обладают большим запасом поверхностной энергии, самопроизвольное уменьшение которой происходит вследствие уменьшения поверхности раздела фаз. Процесс слияния частиц – *коагуляция* (для эмульсий – *коалесценция*) – является *термодинамически выгодным и самопроизвольным*.

Несмотря на термодинамическую неустойчивость ($\Delta G_{\Omega} > 0$), многие лиофобные дисперсные системы обладают заметной относительной устойчивостью в течение длительного времени, т.е. обладают агрегативной и седиментационной устойчивостью.

Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы (агрегативная устойчивость) обусловлена **двумя факторами**:

- а) *электростатическим барьером отталкивания между частицами, на поверхности которых сформирован двойной электрический слой (ДЭС);*
- б) *адсорбционно-сольватным и структурно-механическим барьером. Молекулы ПАВ и ВМС адсорбируются на поверхности частицы, окружают ее и препятствуют сближению с другими частицами.*

Каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Так, электростатический фактор устойчивости очень чувствителен к введению электролитов. Структурно-механический – к веществам, разжижающим упругие структурированные слои.

Согласно теории устойчивости ионностабилизированных дисперсных систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (теория ДЛФО) между частицами дисперсной фазы действуют силы электростатического отталкивания и молекулярного притяжения. Баланс этих сил определяет, будет ли происходить коагуляция под действием электролитов или нет.

Различают *нейтрализационную* и *концентрационную* коагуляцию. Нейтрализационная коагуляция наблюдается при снижении поверхностного потенциала (φ_0) частиц и характерна для слабозаряженных частиц. Концентрационная коагуляция определяется электростатическим эффектом сжатия диффузной части ДЭС и характерна для высокозаряженных частиц. Теория ДЛФО для слабозаряженных сферических частиц радиуса r дает следующее уравнение:

$U_{\text{отт.}} \text{ (или } E_{\text{эл.}}) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot \varphi_{\delta} \cdot r \cdot \ln(1 + e^{-h/\lambda})$, где λ – толщина диффузного слоя, $\lambda < r$; φ_{δ} – потенциал на границе плотной и диффузной частей ДЭС, часть межфазного потенциала φ_0 ; h – расстояние между частицами.

В процессе электролитной коагуляции происходит изменение ϕ_δ , а, следовательно, $U_{отт}$. Характер изменения ϕ_δ можно соотнести с изменением в данном процессе электрокинетического потенциала (ξ -потенциала), величина которого экспериментально измеряема, например, методом электрофореза. Поэтому в ряде случаев возможно использование ξ -потенциала как критерия устойчивости и коагуляции ионостабилизированных дисперсных систем.

По влиянию на ξ -потенциал и структуру ДЭС электролиты подразделяют на **индифферентные** и **неиндифферентные**.

Индифферентные электролиты – электролиты, не имеющие ионов, способных достраивать кристаллическую решетку агрегата мицеллы лиофобного золя.

Индифферентные электролиты влияют только на ионную силу раствора, их ионы входят в диффузную часть ДЭС иногда с обменом ионов или без него.

Способность ионов к обмену зависит от их гидратации и заряда (см. лиотропные ряды ионов). Для противоионов одного заряда толщина ДЭС и их число в диффузном слое определяется *специфической адсорбционной способностью иона, обусловленной поляризуемостью и гидратацией иона. Гидратация уменьшается с увеличением истинного радиуса иона, что способствует сжатию ДЭС*, поскольку увеличивается электростатическое взаимодействие между противоионами и поверхностью твердой фазы.

Пример 1. Гидрозо́ль бромида серебра (AgBr), получен по реакции ионного обмена между нитратом серебра и бромидом калия при избытке бромида калия.

$\{m(\text{AgBr}) \text{ n Br}^- (\text{n-x}) \text{ K}^+ \}^{x-} \text{ xK}^+$ – строение мицеллы золя AgBr

Потенциалоопределяющие ионы – ионы Br^- , противоионы – ионы K^+ , ϕ_0 , ϕ_δ , ξ -потенциал имеют отрицательный знак заряда.

Индифферентные электролиты для данного золя: KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и т.д.

С повышением концентрации вводимого индифферентного электролита растет ионная сила раствора (I_c), а, следовательно, уменьшается толщина (λ) диффузной части ДЭС:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2 F^2 I_c}} \quad ([1], \text{с. 179})$$

Двойной электрический слой сжимается, ξ – потенциал понижается (рис. 5; рис. 6) Электростатическое отталкивание между частицами дисперсной фазы уменьшается, начинается электролитная коагуляция,

которая завершается полной потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы и образованием осадка-коагулята.

Как правило, коагуляция наступает не в изоэлектрической точке (ξ -потенциал = 0), а при достижении некоторого критического значения ξ -потенциала, несколько большим нуля.

Смещение фаз в дисперсной системе относительно друг друга при электрокинетических явлениях проходит по поверхности скольжения, расположенной, как правило, в диффузном слое на некотором расстоянии от плотного слоя ДЭС. Потенциал на поверхности скольжения соответствует ξ -потенциалу (рис. 5, рис. 7а).

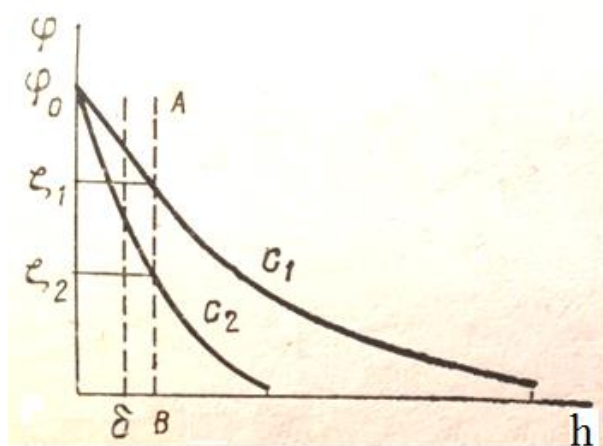


Рис. 5. Влияние концентрации ионов-коагуляторов на строение ДЭС ($C_2 > C_1$).
AB - поверхность скольжения,
 δ – толщина плотного слоя ДЭС,
 h – расстояние от поверхности твердой фазы.

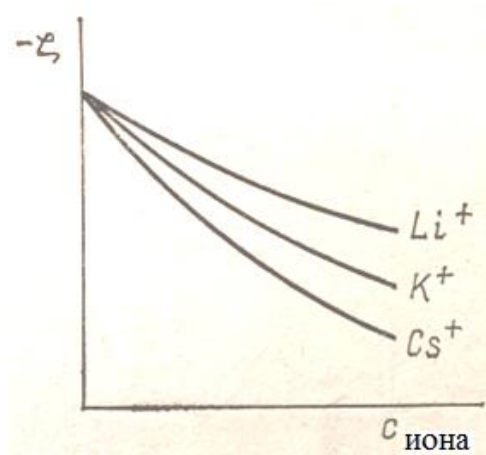


Рис. 6. Влияние концентрации и радиуса одновалентных противоионов на ξ -потенциал.

Потенциал поверхности ϕ_0 , потенциал ϕ_δ и ξ -потенциал имеют одинаковый знак заряда (в данном примере – отрицательный). Зависимость ξ -потенциала отрицательно заряженных коллоидных частиц от радиуса и концентрации иона-коагулятора показана на рис. 6.

Так, ионы Cs^+ могут замещать ионы K^+ в диффузном слое, ближе подходить к заряженной поверхности, сильнее снижать ξ -потенциал, а, следовательно, иметь более низкий порог электролитной коагуляции (см. **Правила электролитной коагуляции**, с. 49).

Многозарядные индифферентные ионы (Al^{3+} , Th^{4+}) могут изменить знак заряда ξ -потенциала, т.е. произвести перезарядку поверхности за счет их высокой специфической адсорбционной способности. Изменение строения

ДЭС при перезарядке поверхности ионами Al^{3+} (к золю AgBr добавлен раствор AlCl_3) показано на рис. 7б.

В исходном ДЭС до перезарядки в плотном слое противоионами были одновалентные катионы (рис. 7а). φ_δ и ξ -потенциал имели отрицательный знак, как и потенциал поверхности φ_0 .

В новом ДЭС φ_0 не изменился, но в плотном слое теперь находятся ионы Al^{3+} : эти ионы сильно электростатически притягиваясь к поверхности, нейтрализуют ее заряд (рис. 7б).

Сверхэквивалентная специфическая адсорбция этих ионов на поверхности агрегата приводит к появлению в плотном слое *избыточного положительного заряда*.

Этот заряд компенсируется отрицательно заряженными противоионами из раствора (Cl^-). На поверхности золя AgBr возникает новый ДЭС с положительной внутренней обкладкой и отрицательным слоем противоионов.

Новый потенциал φ_δ и новый ξ -потенциал имеют положительный знак заряда (рис. 7б), при коагуляции многозарядными ионами наблюдается чередование зон устойчивости и неустойчивого состояния золя ([1], с. 191).

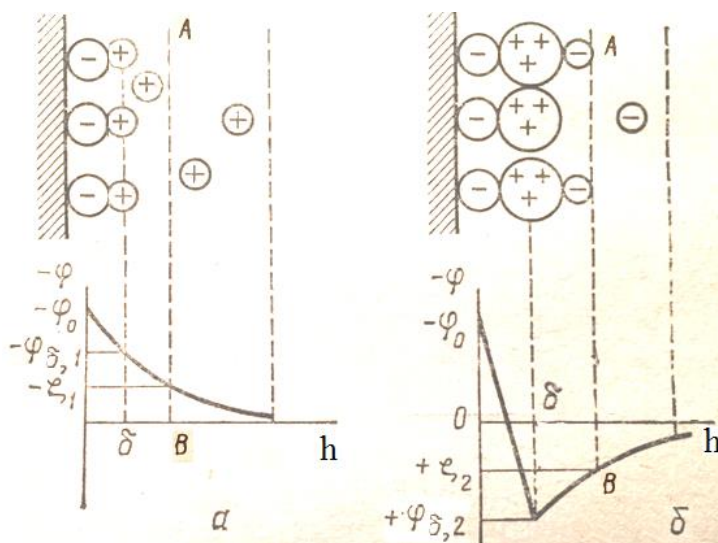


Рис. 7. Строение ДЭС на поверхности частиц гидрозоль AgBr :

а) до перезарядки;

б) после перезарядки многозарядными ионами индифферентного электролита (Al^{3+}).

Неиндифферентные электролиты – электролиты, один из ионов которых способен дестраивать кристаллическую решетку агрегата мицеллы лиофобного золя, изменяя потенциал поверхности (φ_0).

Пример 2. Гидрозоль бромида серебра (AgBr), получен по реакции ионного обмена между нитратом серебра и бромидом калия при избытке серебра нитрата.

$\{m(\text{AgBr}) \text{ n Ag}^+ (\text{n-x}) \text{ NO}_3^- \}^{x+} \text{ xNO}_3^-$ – строение мицеллы золя AgBr.

Потенциалопределяющие ионы – ионы Ag^+ , противоионы – ионы NO_3^- , φ_0 , φ_δ , ξ -потенциал имеют положительный знак заряда

Неиндифферентные электролиты для данного золя: KI, NaI, NaCl, KBr, NaBr и т.д.

Если к уже полученному золю добавить некоторое избыточное количество раствора KI, то и в этом случае возможна перезарядка коллоидных частиц: *потенциалопределяющим ионом* станет ион I^- , изоморфный иону Br^- , а потому способный достраивать кристаллическую решетку агрегата мицеллы, *противоионом* станет ион K^+ , роль которого сводится только к сжатию ДЭС. Коллоидные частицы золя приобретут отрицательный заряд (рис. 8), при электрофорезе будут перемещаться по аноду.

$\{m(\text{AgBr}) \text{ nI}^- (\text{n-x}) \text{ K}^+ \}^{x-} \text{ xK}^+$ – строение мицеллы золя AgBr при перезарядке раствором неиндифферентного электролита KI.

Кроме того, AgNO_3 , содержащийся в дисперсионной среде, вступит в реакцию с добавленным KI, при этом образуется некоторое количество золя AgI с отрицательно заряженными коллоидными частицами:

$\{m(\text{AgI}) \text{ nI}^- (\text{n-x}) \text{ K}^+ \}^{x-} \text{ xK}^+$ – строение мицеллы золя AgI.

Отличие этого случая перезарядки от предыдущего – *происходит изменение знака заряда не только ξ -потенциала и φ_δ , но и потенциала поверхности φ_0 .*

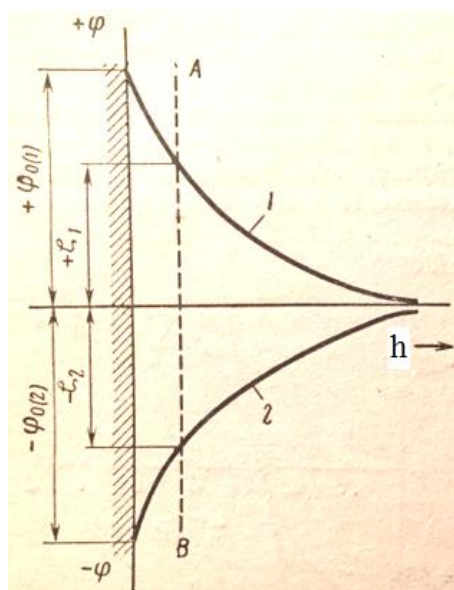


Рис. 8. Строение ДЭС на поверхности частиц дисперсной фазы:

1 – до перезарядки;

2 – после перезарядки ионами неиндифферентного электролита.

Самостоятельно: привести схему изменения ξ -потенциала золя AgBr (пример 2) при добавлении избыточного количества KBr.

Правила электролитной коагуляции ионостабилизированных дисперсных систем.

1. Все без исключения электролиты вызывают коагуляцию при увеличении их концентрации в растворе до некоторого (для разных электролитов разное) критического значения, называемого **порогом электролитной коагуляции** – $\gamma_{эл}$ – **минимальная концентрация электролита-коагулятора, вызывающая видимый эффект коагуляции**\

$\gamma_{эл} [\text{моль/л золя}] = n(1/zX) / V_{\text{золя}}$, где X – электролит-коагулятор, $V_{\text{золя}}$ – объем золя, взятый для коагуляции, л (при соизмеримости значений объемов электролита и золя следует учитывать разведение).

2. Правило Шульце–Гарди (правило значности):

а) коагулирующим действием в электролите обладают не все его ионы, а только те, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. *Ион-коагулятор – ион, заряженный противоположно потенциалопределяющему иону;*

б) порог электролитной коагуляции тем меньше, чем больше заряд иона-коагулятора.

Коагулирующая способность иона ($1/\gamma_{эл}$) тем больше, чем больше его заряд.

Коагулирующая способность $1/\gamma_{эл}$:	Kt^+	Kt^{2+}	Kt^{3+}
	1	20	350

(на примере золя As_2S_3 с отрицательно заряженными коллоидными частицами).

3. Коагулирующая способность ионов одного и того же заряда возрастает с увеличением радиуса иона. По коагулирующему действию катионы и анионы располагаются в лиотропные ряды, согласно которым, *чем больше радиус иона и меньше степень его гидратации, тем больше адсорбционная и коагулирующая способность иона и меньше порог электролитной коагуляции* ([1], с. 88).

4. Коагулирующее действие органических ионов (алкалоиды, красители) значительно больше по сравнению с неорганическими ионами.

5. Осадок-коагулят всегда содержит коагулирующий ион.

6. При действии многозарядных ионов может наблюдаться чередование зон коагуляции ([1], с. 191).

7. Согласно расчетам по теории ДЛФО энергетический барьер отталкивания исчезает, когда достигнут порог коагуляции, определяемый формулой: $\gamma_{эл} = \text{const}/Z^6$, где Z – заряд иона-коагулятора.

«Закон шестой степени» Дерягина-Ландау:

$$\text{а) } \gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} : \gamma_{IV} = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6 = 1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024 = 4170 : 67 : 5,5 : 1$$

$$\text{б) } \gamma_I : \gamma_{II} : \gamma_{III} = 769 : 12 : 1$$

8. При коагуляции золя смесью двух электролитов может наблюдаться:

а) аддитивное действие электролитов;

б) антагонизм электролитов;

в) синергизм электролитов ([1], с. 187).

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

• Эквивалентны ли понятия:

а) термодинамическая устойчивость лиофобных (гидрофобных) дисперсных систем и агрегативная устойчивость этих систем?

б) термодинамическая устойчивость и кинетическая (седиментационная) устойчивость?

• Могут ли термодинамически неустойчивые дисперсные системы быть агрегативно и седиментационно устойчивы? (Разобрать на примерах: гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, эмульсия типа м/в, $\varnothing = 10^{-4}$ м, суспензия BaSO_4 , $\varnothing > 10^{-6}$ м).

• Могут ли агрегативно неустойчивые дисперсные системы сохранять седиментационную устойчивость?

• Почему коагуляция дисперсных систем - процесс самопроизвольный?

Задача 1. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли $\text{As}(\text{III})$ получили золь As_2S_3 . Во сколько раз уменьшится порог коагуляции 10 мл этого золя, если для коагуляции вместо 1,2 мл раствора NaCl , $C(\text{NaCl})=0,5$ моль/л использовать 0,4 мл раствора MgCl_2 ($C(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2)=0,036$ моль/л) и 0,1 мл раствора AlCl_3 ($C(\frac{1}{3}\text{AlCl}_3)=0,01$ моль/л). Выполняется ли правило Шульце-Гарди? Правило $1/Z^6$?

• Что называется ПОРОГОМ электролитной коагуляции? Единицы измерения? Любой ли электролит способен вызывать коагуляцию? Какой ион является ионом - коагулятором? Какова формулировка правила Шульце-Гарди?

• Для коагуляции некоторого золя использовали растворы NaCl, KCl, LiCl, CsCl одинаковой концентрации. В первой серии эксперимента для всех электролитов были получены одинаковые значения порогов коагуляции, во второй серии: $\gamma_{\text{LiCl}} > \gamma_{\text{NaCl}} > \gamma_{\text{KCl}} > \gamma_{\text{CsCl}}$.

Результаты какой серии следует считать более точными? Ответ пояснить.

Задача 2. Для очистки водопроводной воды от взвешенных частиц глины, песка добавляют небольшое количество $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Почему в этом случае наблюдается более быстрое оседание взвешенных частиц?

- Энергия электростатического отталкивания одноименно заряженных коллоидных частиц ($E_{\text{эл}}$) при их сближении зависит от толщины диффузной части ДЭС (λ) и ξ -потенциала (φ_2 -потенциал). Как именно?
- Как изменяются λ , φ_2 , $E_{\text{эл}}$ с ростом концентрации электролита и заряда иона-коагулятора?
- Зависит ли энергия притяжения Ван-дер-Ваальса ($E_{\text{вд}}$) для дисперсных частиц от ионной силы раствора?

Задача 3. Рассчитать толщину диффузного слоя λ на поверхности частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, находящихся в водном растворе NaCl ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). $\varepsilon = 82,2$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, F – число Фарадея = 96500 Кл/моль, $T = 298$ К.

- Гидрозоль Ag, полученный конденсационным методом, легко коагулирует при добавлении небольших количеств натрия хлорида.

Бактерицидный препарат КОЛЛАРГОЛ (коллоидный раствор Ag, стабилизированный продуктами гидролиза яичного альбумина) устойчив к действию тех же количеств NaCl. Как объяснить наблюдаемое явление?

Задача 4. Рассчитать “железное” число желатина, если для защиты 10 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от коагуляции раствором NaCl (1 мл, $\omega = 10\%$) было добавлено 0,5 мл раствора желатина с массовой концентрацией, равной 1 мг/мл.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 8** «Кинетика коагуляции. Расчеты по уравнению Смолуховского».
2. Решить задачи [5], №№ 14, 15, 17, 18, с. 124.

ТЕМА 8.

Кинетика коагуляции. Расчеты по уравнению Смолуховского

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 6, §§ 6.2, с. 176–189.

Домашнее задание для самоподготовки:

1. Записать определения следующих понятий:

агрегативная устойчивость

.....

коагуляция.....

.....

первая стадия коагуляции

.....

вторая стадия коагуляции.....

.....

третья стадия коагуляции.....

.....

скорость коагуляции.....

.....

2. Привести формулы для расчета:

• *толщины диффузного слоя....., где.....*

.....

• *частичной концентрации золь в данный момент t процесса коагуляции...*

....., где.....

.....

• *времени половинной коагуляции.....*

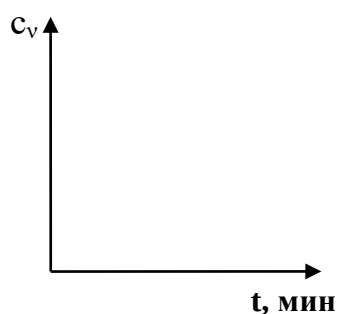
3. Изобразить потенциальную кривую парного взаимодействия частиц, стабилизированных ионами ([1], с.178). Чему соответствуют расстояния h_1 и h_2 ?

h_1 :.....

h_2 :.....



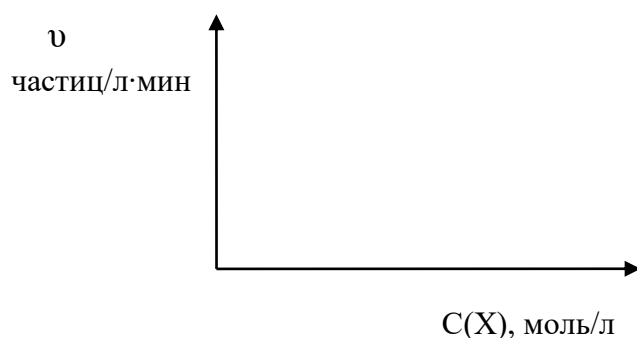
4. Изобразить график зависимости частичной концентрации c_v дисперсной фазы от времени при электролитной коагуляции ([1], с. 181).



5. Изобразить график зависимости обратного значения частичной концентрации от времени при электролитной коагуляции ([1], с. 181). Чему равен тангенс угла наклона? Что характеризует отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат?.....



6. Изобразить график зависимости скорости коагуляции золя от концентрации добавленного электролита. Указать области *медленной* и *быстрой* коагуляции, *порог быстрой коагуляции*.



7. Записать выражения для:

- дифференциального закона кинетики быстрой коагуляции
.....
- интегрального закона кинетики быстрой коагуляции
.....
.....
- константы скорости быстрой коагуляции по теории Смолуховского...
.....
.....

8. Ответить на вопросы:

- можно ли рассчитать частичную концентрацию золя в данный момент времени, если известны начальная частичная концентрация и время половинной коагуляции? Если да, то как именно?
.....
.....
.....
- можно ли рассчитать диаметр частиц золя, если известны константа скорости быстрой коагуляции и коэффициент диффузии? Если да, то как именно?
.....
.....
.....
- какие экспериментально определяемые характеристики нужно знать, чтобы рассчитать коэффициент диффузии частиц дисперсной фазы?
.....
.....
.....

Задачи для самостоятельного решения

1. Пороги коагуляции электролитов для золя AgI оказались равными (ммоль/л):

$\gamma(\text{KCl}) = 256$; $\gamma(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 6,0$; $\gamma(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,067$; $\gamma(\text{KNO}_3) = 260,0$;
 $\gamma(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 7,0$. Как заряжена коллоидная частица золя? Вычислите коагулирующую способность каждого из электролитов.

.....
.....
.....

2. Рассчитать константу скорости быстрой коагуляции ($k_{б.к.}$) гидрозоль Au, вызванной действием хлорида натрия, и время половинной коагуляции ($\tau_{1/2}$), используя следующие экспериментальные данные:

t, с	0	125	250	375	425
$c_v \cdot 10^{-14}$ частиц/м ³	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

$T = 293K$; $\eta_{д.ср.} = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Сравните с теоретическим значением ($k_{б.к., теор.}$) Оцените абсолютную и относительную ошибки.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Место для графика

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача. Пользуясь экспериментальными данными рассчитать константу скорости быстрой коагуляции $k_{б.к.}$ для золя **AgI**, коагулируемого раствором хлористого алюминия.

Время коагуляции t, с	0	1	2	4	10
Частичная концентрация $C_v \cdot 10^{-17}$, м ⁻³	16,0	1,78	0,99	0,5	0,2

- Как рассчитать теоретическое значение константы скорости быстрой коагуляции $k_{б.к.,теор.}$, если вязкость дисперсионной среды равна $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при температуре 298 К?
- Пусть золь представляет собой монодисперсную систему с частицами заданного диаметра $d=1 \cdot 10^{-8}$ м. Как по экспериментально измеренной константе скорости быстрой коагуляции $k_{б.к.} = 5 \cdot 10^{-18}$ м³/с оценить коэффициент диффузии коллоидных частиц?
- Установите единицы измерения константы скорости быстрой коагуляции по формуле Смолуховскогою.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 9** «Различные классы дисперсных систем».
2. Решить задачи [5], №№ 20, 22, с. 124.

ТЕМА 9.

Различные классы дисперсных систем

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 2, § 2.1–2.4, с. 21–43.
[1], глава 7, § 7.1–7.5, с. 208–251.
[6], с. 69–73.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Записать определения следующих понятий:

дисперсность.....
свободнодисперсные системы

свойства:
примеры:.....

связнодисперсные системы

свойства:.....

примеры:.....

лиофобные системы.....

 свойства, примеры.....

лиофильные системы.....
 свойства.....

 примеры.....

2. Привести примеры:

• грубодисперсных систем.....

 указать размер частиц дисперсной фазы.....

• микро- и нанодисперсных систем.....

 указать размер частиц дисперсной фазы.....

• истинных растворов.....

 указать размер молекул и ионов.....

• лекарственных форм, представляющих собой дисперсные системы

2.1. Перечислить типы классификаций дисперсных систем.....

.....

2.1.1. Классификация Фрейндлиха:

.....

Заполнить таблицу примерами дисперсных систем в соответствии с классификацией Фрейндлиха по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Указать размеры частиц дисперсной фазы
 Примеры дисперсных систем:

- | | | | | |
|--------------|-------------|--------------|----------|-------------|
| 1. Порошки | 2. Эмульсии | 3. Дым | 4. Туман | 5. Аэрозоль |
| 6. Гидрозоль | 7. Пены | 8. Суспензии | 9. Пемзы | 10. Краски |
| 11. Пасты | 12. Латексы | 13. Туман | 14. Пыль | |

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
	Тв.	Ж.	Газ
Тв.			
Ж.			
Газ			

2.1.2. Классификация по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы:.....

привести примеры.....

2.1.3. Классификация по межфазному взаимодействию.....

.....
привести примеры.....

3. Ответить на вопросы:

• принцип работы ультрамикроскопа, его схема

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

• как по результатам ультрамикроскопии определить размер частиц дисперсной фазы?.....

.....

• примеры применения ультрамикроскопии.....

.....
.....
.....

• перечислить:

а) методы получения дисперсных систем.....

.....
.....

б) методы очистки дисперсных систем

.....
.....
.....

в) методы получения и очистки дисперсных систем в фармации

.....
.....
.....
.....
.....

• записать **определения** следующих понятий:

аэрозоли.....

.....
примеры.....

диспергационные аэрозоли	
.....	
.....	
конденсационные аэрозоли	
.....	
.....	
термофорез.....	
.....	
.....	
фотофорез.....	
.....	
.....	
термопреципитация.....	
.....	
.....	
.....	
• применение аэрозолей в медицине.....	
.....	
.....	
.....	
• применение аэрозолей в фармации.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
• достоинства лекарственных аэрозолей.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
• отличие аэрозолей от спреев.....	
.....	
.....	
.....	
.....	
• кинетические свойства аэрозолей.....	
.....	
.....	

- записать **определения** следующих понятий:.....
порошки.....
.....
.....
.....
простые порошки.....
сложные порошки.....
таблетки.....
.....
распыляемость.....
.....
.....
гранулирование.....
.....
.....
• перечислить важные для фармации свойства порошков.....
.....
.....
• чем определяется биодоступность порошков?.....
.....
.....
• записать **определения** следующих понятий:.....
суспензии.....
.....
пасты.....
флокуляция.....
.....
флокулянты.....
.....
примеры.....
.....
примеры природных флокулянтов.....
.....
• методы получения суспензий.....
.....
.....
• методы получения суспензий в фармации.....
.....
.....
• охарактеризовать устойчивость суспензий.....
.....
.....
.....

- способы повышения устойчивости суспензий.....
-
-
-
- привести примеры стабилизаторов суспензий, используемых для приготовления лекарственных форм.....
-
-
-
-
- методы получения паст.....
-
-
-
- привести примеры применения паст в фармации.....
-
-
-
- записать **определения** следующих понятий:.....
- эмульсии**.....
-
- указать размер капелек и пузырьков эмульсий.....
- эмульсии первого рода**.....
-
- эмульсии второго рода**.....
-
- М-**.....
-
- В-**.....
- привести примеры эмульсий.....
-
-
-
- коалесценция**.....
-
- эмульгаторы**.....
-
-
- деэмульгаторы**.....
- ГЛБ-**.....
-
- обращение фаз эмульсий**.....
-
-
- перечислить:
- а) методы получения эмульсий**.....
-

б) методы определения типа эмульсий.....

.....

.....

- охарактеризовать устойчивость эмульсий.....
-
-
- способы повышения устойчивости эмульсий.....
-
-
- привести примеры:

а) эмульгаторов (стабилизаторов) эмульсий I и II рода.....

.....

.....

б) деэмульгаторов.....

.....

- применение эмульсий в фармации.....
-
-
-
-
-
-
-
- записать **определения** следующих понятий:

пены.....

.....

.....

указать размеры газовых пузырьков.....

привести примеры пен.....

.....

кратность пены

.....

пены низкократные.....

.....

пены высокократные.....

.....

химические конденсационные пены.....

.....

барботажные пены.....

.....

пенопласты.....

.....

синерезис пен.....

.....

стабилизаторы пен.....

.....

- *методы изучения пен*.....
-
-
-
- *охарактеризовать устойчивость пен*.....
-
-
- *в соответствии с классификацией Ребиндера:*
- а) пенообразователи 1 рода – это**.....
-
- привести примеры*.....
-
- б) пенообразователи 2 рода – это**.....
-
- привести примеры*.....
-
- *для предотвращения вспенивания используют:*
- а) вещества:**.....
-
- б) методы:**.....
-
- 4. Привести формулы для расчета:**
- **дисперсности**.....
-
- Указать пределы дисперсности микро- и нанодисперсных систем*
-
-
- **запаса поверхностной энергии Гиббса**.....
-
- **объема сферической частицы дисперсной фазы**.....
-
- **массы сферической частицы дисперсной фазы**.....
-
- **насыпной плотности порошка**.....
-
- **ГЛБ неионогенных ПАВ (по Гриффину)**.....,
- где.....
-
- **кратности пены**.....
-

5. Решить задачи.

5.1. При исследовании аэрозолей методом поточной ультрамикроскопии в объеме $V = 11,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$, протекшем через счетное поле микроскопа, подсчитано 50 частиц водяного тумана. Определить средний радиус частиц, приняв их форму за сферическую. Массовая концентрация аэрозоля $C_m = 25 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность частиц $\rho = 0,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

.....
.....
.....
.....
5.2. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $V = 3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 60 частиц аэрозоля водяного тумана. Каков средний радиус частиц, если массовая концентрация аэрозоля $C_m = 15 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность вещества дисперсной фазы $\rho = 0,95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$?

.....
.....
.....
.....

5.3. Во сколько раз изменился запас поверхностной энергии Гиббса водяного тумана, если радиус его капель увеличился от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ при 288 К ?

.....
.....
.....
.....

5.4. Во сколько раз увеличится поверхностная энергия Гиббса системы при пептизации геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$?

.....
.....
.....
.....
.....

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Задача 1. При исследовании гидрозоля золота с помощью ультрамикроскопа в видимом объеме $V = 12 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3$ подсчитано 5 частиц. Приняв форму частиц за шарообразную, рассчитать их средний радиус. Массовая концентрация золя: $C_m = 30 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, плотность золота $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Вопрос 1 к задаче 1. Используя полученное значение радиуса коллоидной частицы золота, рассчитать коэффициент диффузии коллоидных частиц, если известны вязкость дисперсионной среды ($\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$), и температура ($T = 298 \text{ К}$).

Вопрос 2 к задаче 1. Используя полученное значение коэффициента диффузии D и найденное ранее значение радиуса коллоидной частицы золя золота, найти константу скорости его быстрой коагуляции при концентрации электролита, значительно превышающей пороговую.

Вопрос 3. Во сколько раз изменится запас поверхностной энергии Гиббса дисперсной системы, если радиус ее частиц изменяется от первоначального значения r_1 до конечного r_2 .

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 10** «Лиофильные дисперсные системы – растворы МПАВ. Расчет чисел ГЛБ, $\Delta G_{\text{миц.}}$ ».
2. Решить задачи [5], № 4, с. 100, № 24, с. 125.

ТЕМА 10.

Лиофильные дисперсные системы – растворы МПАВ.

Расчет чисел ГЛБ; $\Delta G_{\text{миц.}}$

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 8, §§ 8.1–8.4, с. 252–267.
[5], с. 117–118.
[6], с. 85–89.

Домашнее задание для самоподготовки

1. Записать определения следующих понятий:

мицеллярные дисперсные системы.....

.....

мицеллярные ПАВ.....

примеры.....

гидрофильные группы молекул МПАВ.....

примеры.....

гидрофобные группы молекул МПАВ.....

примеры.....

гидрофильно-липофильный баланс.....

.....

Привести формулу для расчета ГЛБ по шкале Гриффина....., где

.....

анионные МПАВ.....

примеры.....

катионные МПАВ.....,

примеры.....

неионогенные МПАВ.....

примеры.....

критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).....

.....

сферические мицеллы МПАВ (мицеллы Гартли).....

привести схему строения сферической мицеллы.....

.....

.....

.....

пластинчатые мицеллы (мицеллы Мак–Бена).....

.....

.....

привести схему строения пластинчатой мицеллы.....

.....

.....

.....

обращенные мицеллы.....

.....

.....

привести схему строения обращенной мицеллы.....

.....

.....

.....

солюбилизация.....

.....

солюбилизат.....

примеры.....

солюбилизатор.....

примеры.....

2. Перечислить факторы:

приводящие к росту значения ККМ.....

.....

приводящие к уменьшению значения ККМ.....

.....

приводящие к росту солюбилизирующей способности МПАВ.....

.....

приводящие к уменьшению солюбилизирующей способности МПАВ....

.....

3. Ответить на вопросы:

- в неполярном растворителе при увеличении молярной массы МПАВ – гомолога критическая концентрация мицеллообразования:

а) увеличивается; б) снижается; в) не изменяется.

- ККМ в водном растворе Na^+ – олеата при добавлении к нему NaCl :

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется;

г) мицеллы не образуются.

- влияет ли на ККМ природа полярной группы МПАВ? Если влияет, то как?

.....

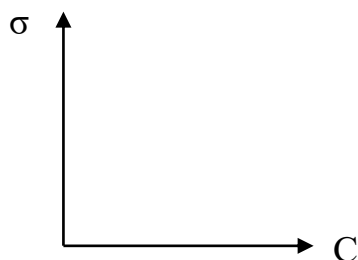
- влияет ли добавление индифферентного электролита на ККМ ионогенных и неионогенных МПАВ? Если влияет, то как?

.....

- выберите вещество-солубилизатор для водного раствора коллоидного МПАВ:

а) вода; б) гептанол; в) этанол; г) щавелевая кислота.

- чем отличаются изотермы поверхностного натяжения МПАВ от изотерм истинно растворимых ПАВ? Привести графическую иллюстрацию



- схематически покажите изменение формы мицелл с ростом концентрации растворов МПАВ

.....

.....

.....

.....

- почему при увеличении концентрации раствора число агрегации увеличивается за счет изменения формы мицелл, а не за счет увеличения их диаметра?.....

.....

- приведите схему солубилизации в водных растворах ионогенных МПАВ:

а) толуола.....

.....

б) нерастворимых в воде аминов.....

.....

- в чем состоит механизм моющего действия МПАВ?.....

.....

.....

- перечислите методы определения ККМ.....
.....
.....
- каким образом обеспечивается растворимость жирорастворимых витаминов и липидов в водной среде живого организма и их транспорт внутрь клетки?
.....
.....

4. Решить задачи.

4.1. Рассчитайте радиус мицелл ПАВ в водной среде, считая их сферическими, по следующим данным: коэффициент диффузии мицелл при 313 К равен $0,69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость дисперсионной среды равна $8 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.
.....
.....
.....

4.2. Рассчитайте величину коэффициента диффузии мицелл мыла в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл $1,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Вязкость воды $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.
.....
.....
.....

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Взаимосвязь между поверхностным натяжением и адсорбцией позволяет получить адсорбционные характеристики $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$ на основе анализа концентрационных кривых поверхностного натяжения растворов ПАВ.

Для МПАВ кривые $\sigma = \sigma(C_{\text{МПАВ}})$ отражают переход от истинных растворов к мицеллярным и позволяют найти критическую концентрацию мицеллообразования. Типичная изотерма поверхностного натяжения раствора МПАВ представлена на *рис. 9а*.

В области малых концентраций МПАВ σ резко уменьшается с ростом концентрации, затем уменьшение σ замедляется. Падающая ветвь кривой соответствует процессу постепенного заполнения поверхностного слоя молекулами МПАВ, идущего с уменьшением энергии Гиббса.

Начиная с некоторой концентрации (C_m) поверхностное натяжение практически не изменяется: достигается образование полностью насыщенного мономолекулярного слоя, при этом адсорбция молекул МПАВ достигает максимального (предельного) значения Γ_∞ .

Дальнейшее прибавление МПАВ ведет к образованию мицелл в объеме раствора (ККМ) и не сказывается на величине поверхностного натяжения (C_k).
 $C_m \leq \text{ККМ} \leq C_k$ – *рис. 9а*.

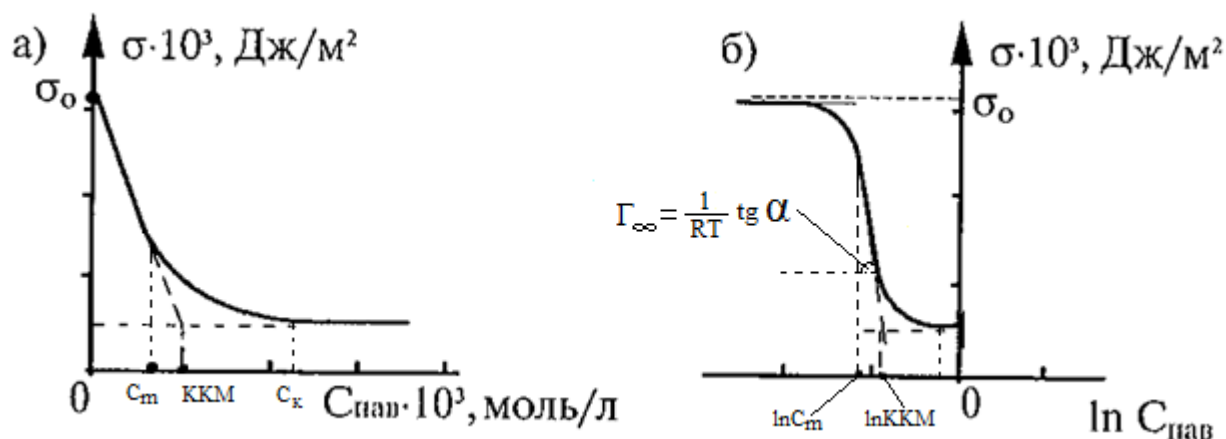


Рис. 9. Изотермы а) $\sigma = \sigma(C_{\text{ПАВ}})$; б) $\sigma = \sigma(\ln C_{\text{ПАВ}})$.

Определить концентрацию насыщения адсорбционного слоя удобнее по изотерме в координатах $\sigma - \ln C$ (рис. 9б). Начало **линейного** участка изотермы соответствует концентрации МПАВ (C_m), при которой достигается максимальная адсорбция и завершается насыщение адсорбционного слоя:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{или} \quad \Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$$

При ККМ производная $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ достигает по абсолютной величине наибольшего и постоянного значения, следовательно $\Gamma = \Gamma_{\infty}$.

Таким образом, определив $\text{tg} \alpha$ (α – угол наклона линейного участка в области $\ln C_m \leq \ln \text{KKM} \leq \ln C_k$), можно непосредственно определить предельную адсорбцию: $-\frac{d\sigma}{d \ln C} = \text{tg} \alpha$; $\Gamma_{\infty} = \text{tg} \alpha / RT$, моль/м²

Зная Γ_{∞} , можно рассчитать молекулярные характеристики адсорбционного слоя МПАВ – площадь Ω_0 , приходящуюся на одну молекулу МПАВ в адсорбционном слое (м²) и толщину слоя δ (м):

$$\Omega_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \text{ м}^2 \quad \delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}, \text{ м}$$

где M и ρ – молярная масса (кг/моль) и плотность МПАВ (кг/м³) соответственно.

Механизм мицеллообразования подобен механизму молекулярной адсорбции ПАВ из растворов: мицеллообразование протекает самопроизвольно, т.е. с уменьшением энергии Гиббса.

В очень разбавленных растворах молекулы МПАВ выталкиваются из воды сначала в поверхностный слой: раствор $\leftrightarrow$ неполярная среда (воздух), где они адсорбируются и ориентируются своими углеводородными цепями в неполярную среду (воздух), а полярными группами в воду, поскольку гидрофильны. С ростом концентрации МПАВ поверхностное натяжение на границе вода–воздух понижается, и, следовательно, процесс адсорбции протекает самопроизвольно с уменьшением поверхностной

энергии Гиббса. При некоторой концентрации МПАВ (C_m) поверхностный слой становится насыщенным.

С дальнейшим ростом концентрации МПАВ уменьшение энергии Гиббса может быть реализовано лишь за счет структурных изменений в объеме раствора, т.е. путем образования мицелл: молекулы МПАВ, стремясь найти выгодную ориентацию, обращаются своими неполярными углеводородными цепями друг к другу, гидрофобные цепи выталкиваются из воды в углеводородные ядра мицелл (жидкую «псевдофазу»), отделяясь от воды гидрофильной оболочкой полярных групп.

Так возникают **сферические мицеллы Гартли** – [1], с. 260.

Объединение углеводородных цепей и выход их из воды приводит к выигрышу энергии Гиббса, и чем длиннее цепь, тем больше энергетический выигрыш за счет выведения радикалов из воды и объединения их в мицеллы.

Диссоциация ионогенных групп МПАВ формирует ДЭС вокруг сферической мицеллы Гартли; взаимодействие таких мицелл в растворе носит электростатический характер.

Существенную роль в мицеллообразовании играет увеличение конформационной энтропии углеводородных цепей при их объединении в мицеллы.

Особенности состояния растворов при концентрациях выше ККМ позволяют характеризовать их как *лиофильные микрогетерогенные дисперсные системы, термодинамически равновесные и обратимые*. Мицеллярные растворы ПАВ не являются монодисперсными. В равновесном растворе мицеллы имеют различные числа агрегации (число молекул МПАВ в мицелле).

Введение электролитов в растворы ионогенных ПАВ приводит к *снижению ККМ* за счет дегидратации полярных групп ионов и уменьшению степени диссоциации МПАВ как в истинном растворе, так и в мицеллярном состоянии.

Полярные органические вещества, вводимые в растворы МПАВ, как правило, *уменьшают ККМ*, образуя смешанные мицеллы, при этом возрастает размер образующихся мицелл и вязкость раствора.

Практическое использование растворов МПАВ связано с их высокой поверхностной активностью, способностью улучшать смачивание различных материалов, эмульгирующим действием, солюбилизацией, способностью образовывать прочные поверхностные слои на жидких и твердых поверхностях, склонностью к образованию гелей. Солюбилизующая способность МПАВ возрастает с повышением гидрофобных свойств их молекул, например, с увеличением длины углеводородного радикала, и уменьшается при введении в радикал полярных групп, кратных связей,

гетероатомов, ароматических циклов. Солюбилизация повышается при уменьшении гидрофобности растворяемого вещества (солюбилизата), что в определенной степени зависит от истинной растворимости солюбилизата в водной фазе.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

- Какие из нижеперечисленных ПАВ следует отнести к МПАВ? К какому классу МПАВ? Их условное изображение?

C_4H_9OH (бутиловый спирт), $C_{17}H_{35}COONa$ (стеарат натрия),

$C_2H_5NH_2$ (этиламин), $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ (октадециламмоний хлорид),

C_3H_7COOH (масляная кислота), $C_{12}H_{25}NH(CH_2)_2COOH$ (додецил β -аланин),

$(C_8H_{17}C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_{12}H$ (оксиэтилированный октилфенол).

- Что такое ГЛБ? Как можно рассчитать ГЛБ?

Задача 1. Рассчитать числа ГЛБ пальмитиновой кислоты и пальмитината натрия и оценить возможность их использования в качестве эмульгаторов.

- В чем принципиальное отличие между растворами олеата натрия различных концентраций: $< 10^{-3}$ моль/л; $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 моль/л?

- Что такое ККМ, единицы измерения?

- Чем обусловлена лиофильность мицеллы ПАВ?

- Каковы размеры сферических мицелл МПАВ? Каковы числа агрегации, мицеллярные массы?

- Заряжены ли сферические мицеллы олеата натрия, пластинчатые мицеллы?

- Мицеллы МПАВ – поверхностно активны?

Задача 2. Термодинамические функции процесса мицеллообразования в растворах: а) $C_{17}H_{33}COONa$ (натрия олеата)

б) $C_{12}H_{25}CSO_4Na$ (натрия додецилсульфата)

в) $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$ (оксиэтиллированного октилфенола) – НПАВ – имеют следующие значения:

	а	б	в
$\Delta H^0_{\text{миц}, 298}$ (кДж/моль)	– 14,5	2,2	8,8
$\Delta S^0_{\text{миц}, 298}$ (Дж/моль К)	41,6	80,2	114,9

Рассчитать стандартную энергию Гиббса мицеллообразования $\Delta G^0_{\text{миц}, 298}$ (кДж/моль).

Вопросы к задаче:

- Процесс мицеллообразования самопроизволен? Всегда ли он экзотермичен?
- Велика ли энтальпия мицеллообразования?

• Какова природа (энтропийная или энтальпийная) процесса мицеллообразования?

• Как объяснить, что $\Delta S^0_{\text{миц.}} > 0$, если учесть, что процесс ассоциации молекул повышает упорядоченность системы?

Задача 3. Для какого из двух МПАВ следует ожидать большей величины ККМ?

а) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$

б) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$

в) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$

• В чем сущность явления солюбилизации? Всегда ли оно имеет место в растворах ПАВ?

• Как располагаются молекулы олеофильных веществ в мицеллах МПАВ? Разобрать на примере:

а) неполярного соединения; б) полярного соединения.

• Самопроизволен ли процесс солюбилизации? Предложить методику определения ККМ водного раствора олеата натрия с использованием липофильного красителя – судан III.

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию:

1. Проработать материалы Рабочей тетради по **ТЕМЕ 11** «Лиофильные дисперсные системы – растворы ВМС, свойства ВМС. Набухание и растворение ВМС. Коллигативные свойства растворов ВМС. Устойчивость растворов ВМС и ее нарушение. Расчет α , π , $M_{\text{ВМС}}$ ».

2. Решить задачи [5], №№ 26–28, 31, 34, с. 125–126.

ТЕМА 11.

Лиофильные дисперсные системы – растворы ВМС.

Расчет α , π , $M_{\text{ВМС}}$

Цель занятия: закрепить знания теоретического материала и развить навыки решения задач и выполнения упражнений по теме занятия.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.

2. [1], глава 9, § 9.1–9.9, с. 276–347.

[5], с. 118–119.

[6], с. 94–98.

Домашнее задание для самоподготовки:

1. Записать определения следующих понятий:

ВМС.....

растворы ВМС (молекулярные коллоидные системы).....	
полимеры.....	
.....	
мономерное звено.....	
.....	
гомополимеры.....	
сополимеры.....	
полиэлектролиты.....	
примеры.....	
полиамфолиты.....	
примеры.....	
.....	
изоэлектрическая точка.....	
.....	
биополимеры.....	
примеры.....	
гибкость макромолекул.....	
.....	
Конформации макромолекул.....	
.....	
.....	
энергетический барьер вращения.....	
.....	
статистический клубок.....	
.....	
эластичность.....	
пластичность.....	
набухание.....	
.....	
ограниченное набухание.....	
.....	
примеры.....	
неограниченное набухание.....	
.....	
примеры.....	
лиотропные ряды Гофмейстера.....	
.....	
.....	
эффект Гиббса-Доннана.....	
.....	
.....	
онкотическое давление.....	
.....	
высаливание.....	
.....	

гели.....
.....
.....
студни.....
.....
.....
тиксотропия.....
.....
синерезис.....
.....
коацервация.....
.....
микрокапсулирование.....
.....

2. Ответить на вопросы:

- сходство и отличие между растворами ВМС и коллоидными растворами состоит в том, что.....
.....
- сходство и отличие между растворами ВМС и растворами НМС состоит в том, что.....
.....
- от чего зависит гибкость полимерных цепей?.....
.....
- какими методами определяют молекулярную массу ВМС?.....
.....
- перечислите коллигативные свойства растворов ВМС.....
.....
.....
- чем гели отличаются от студней?.....
.....
.....
- перечислите факторы:
 - увеличивающие степень набухания растворов ВМС.....
.....
 - уменьшающие степень набухания растворов ВМС.....
.....
 - нарушающие устойчивость растворов ВМС.....
.....
- перечислите области применимости ВМС.....
.....
.....

3. Привести формулы для расчета:

- степени набухания.....
- скорости набухания.....
- осмотического давления в растворах ВМС (уравнение Галлера)
- мутности (уравнение Дебая).....
- среднечисловой молярной массы.....
- среднемассовой молярной массы.....
- средневязкостной молярной массы.....

4. Выбрать правильные ответы:

• ВМС – это вспомогательные вещества при изготовлении лекарственных форм для:

- а) стабилизации; б) эмульгирования; в) коагуляции; г) деэмульгирования; д) повышения вязкости; е) смачивания.

• Осмотическое давление в растворах ВМС может быть рассчитано:

- а) $\pi = C_v \cdot K_B \cdot T$; б) $\pi = C(x) \cdot K_B \cdot T$; в) $\pi = h \cdot \rho \cdot g$;
г) $\pi = (R \cdot T / M) \cdot C_m + \beta \cdot C_m^2$; д) $\pi / C_m = K_\pi + \beta \cdot C_m$.

• Укажите пример неограниченного набухания:

- а) желатин в горячей воде; б) древесина в воде; в) резина в бензине;
г) желатин в холодной воде.

5. Решить задачи.

5.1. Рассчитайте степень набухания крахмала, если 1 г крахмала через 2 часа поглощает 0,3 мл раствора, плотность которого 1,05 г/мл.

5.2. Коэффициенты диффузии альбумина с молярной массой 68000 г/моль(1) и этанола(2) соответственно равны: $0,067 \cdot 10^{-9}$ и $1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Как соотносятся среднеквадратичные смещения молекул этих веществ $\bar{\Delta x}_1$: $\bar{\Delta x}_2$?

Раздел Реологические свойства растворов высокомолекулярных соединений [1], глава 9, §9.6, с. 304–320 – предмет изучения лабораторного модуля VIII.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ПРИМЕНЕНИЕ ВМС В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ

Особый интерес представляет применение высокомолекулярных соединений в фармации. В фармацевтическом производстве ВМС используют в качестве защитных покрытий твердых лекарственных форм для выполнения таких функций, как устранение неприятного вкуса, дезодорация, предохранение от действия влаги, кислорода воздуха, регулирование продолжительности действия лекарства.

Жидкие лекарственные формы быстро всасываются организмом и оказывают при этом хороший терапевтический эффект, что часто достигается за счет введения в их состав различных водорастворимых ВМС, выполняющих роль загустителей, стабилизаторов, эмульгаторов, диспергаторов, при этом они не только увеличивают вязкость лекарственных препаратов, снижая скорость седиментации частиц дисперсной фазы, но и предотвращают уменьшение поверхности последних, исключая тем самым их когезию и образование агрегатов.

По происхождению ВМС делят на природные, или биополимеры, и синтетические, получаемые полимеризацией или поликонденсацией. Среди природных ВМС можно выделить следующие вещества: альгинаты, декстрины, коллаген, крахмал и т.д.

Альгиновая кислота и ее соли альгинаты практически безвредны, не всасываются в кровь, хорошо переносятся организмом, поэтому эти соединения рекомендованы ВОЗ и FDA в качестве вспомогательных веществ и пищевых добавок. Способность альгиновой кислоты и ее солей сорбировать воду в количестве, в 200–300 раз превышающем их массу, делает их эффективными разрыхлителями, ускоряющими распадаемость таблеток. Альгинаты в силу их пленкообразующих свойств используются для защитных покрытий таблеток и драже. Введение в желатиновую капсулу альгинатов позволяет создавать качественно новый вид капсул с избирательной растворимостью в определенных отделах ЖКТ, при этом можно достигнуть заданной скорости высвобождения лекарственного вещества из лекарственной формы.

Водные растворы декстрина имеют высокую вязкость и большую склеивающую способность. Декстрин можно использовать в качестве эмульгатора для эмульгирования жидких лекарственных веществ, не смешивающихся с водой; как вспомогательное вещество при приготовлении таблеток, а также в виде раствора – как основу для мазей и в качестве наполнителей для некоторых сухих экстрактов.

Высокая вязкость растворов коллагена в кислотах, в буферных смесях позволяет использовать его в технологии лекарственных форм для получения мазей, пленок (дерматологических, глазных), основ для создания пролонгированных лекарственных форм, гемостатических губок, различных волокон.

В фармацевтической практике разрешено к использованию четыре вида крахмала: пшеничный, кукурузный, рисовый и картофельный. Крахмал используют в твердых лекарственных формах в качестве разрыхляющего компонента, а как связующее средство применяют крахмальный клейстер различной концентрации (до 20%), часто в смеси с раствором желатина, сахарным сиропом и другими гранулирующими агентами. Крахмал может входить в состав мазей, паст, применяется в качестве стабилизатора эмульсий, суспензий.

Синтетические и полусинтетические ВМС широко используются в производстве лекарств в качестве основообразующих, пленкообразующих средств, пролонгаторов, стабилизаторов. Среди синтетических ВМС можно выделить следующие: целлюлоза и ее эфиры, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, силиконы, пропиленгликоль.

В фармацевтической практике эфиры целлюлозы используются как стабилизаторы, пролонгаторы, пленкообразующие, основообразующие вспомогательные вещества. Широкое применение в фармацевтической практике нашла метилцеллюлоза (МЦ). Так, 0,5–2% растворы МЦ используют в качестве пролонгаторов при изготовлении глазных капель. Растворы МЦ в концентрации до 4% применяют как стабилизаторы гетерогенных систем, а также как загустители при производстве суспензий, эмульсий, а в концентрации от 3 до 8%, иногда с добавлением глицерина, в качестве невысыхающей основы для мазей, кремов и паст.

Интересно и использование пропиленгликоля. Пропиленгликоль является хорошим растворителем для сульфаниламидов, барбитуратов, антибиотиков, витаминов А и D, оснований алкалоидов и других лекарственных веществ. Примером может служить смешанный растворитель: спирт бензиловый – пропиленгликоль – вода для приготовления растворов барбитуратов.

Биологическая инертность силиконовых жидкостей свидетельствует о перспективности их применения в качестве носителей в лекарственных препаратах при различных путях введения. Они также используются для силиконизирования стеклянной тары с целью повышения химической и термической стойкости, снижения гигроскопичности сухих экстрактов; входят в состав мазей, кремов, лосьонов.

ЗАДАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА ЗАНЯТИИ

Применение ВМС в фармации

Лекарственная форма состоит из лекарственного вещества и вспомогательных веществ. По химической природе вспомогательные вещества – ВМС и ПАВ.

Привести примеры природных и синтетических ВМС, применяемых в фармацевтической технологии.

- Каков механизм стабилизирующего и эмульгирующего действия ВМС?
- Какова молярная масса и размеры макромолекул? Какие типы связей присущи макромолекулам?
- В чем причина эластичности ВМС? Что такое "конформация" макромолекул? Какие бывают конформации? Чем они отличаются от конфигураций макромолекул?
- Что такое «вращательный барьер» или «потенциальный барьер вращения»? Значительна ли его величина? Для каких молекул он выше: гибких или жестких?
- Что такое «конформационная энтропия»? Как ее рассчитать?

Растворы ВМС – лиофильные дисперсные системы

- В чем сходство между водными растворами равных концентраций ($C \leq 10^{-3}$ моль/л) олеата натрия и желатина?
- В чем сходство между водными растворами равных концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $< C \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) олеата натрия и желатина?
- В чем сходство между соком гивеи (натуральный каучук), латексами (синтетический каучук / вода + стабилизатор) и гидрозоле $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
- Чем отличается характер перехода ВМС $\rightarrow$ раствор от аналогичного процесса для НМС?
- Что такое «набухание» ВМС? Избирателен ли этот процесс? Каким бывает набухание? Что такое «степень набухания», зависит ли она от гибкости (жесткости) цепей?
- Какой вид имеет кривая для неограниченно набухающего ВМС? Можно ли определить степень набухания у неограниченно набухающего образца?
- Результатом какого процесса является образование студней?

Задача 1. Используя экспериментальные результаты, вычислить степень набухания α_t и константу скорости набухания ($K_{\text{набух.}}$) желатина в воде. Исходная масса образца равна $1,09 \cdot 10^{-3}$ кг, максимально поглощенный объем воды $V_{\text{ж.мах}}$ составляет $21,12 \cdot 10^{-5}$ м³, температура 291 К, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^3$ кг/м³

Объем поглощ. воды $V_{\text{ж.}} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	6,00	10,5	13,6
Время набухания $t, \text{ мин}$	50	100	150

- Относится ли набухание к самопроизвольным процессам? Какова его природа – энтальпийная или энтропийная? Значителен ли вклад конформационной энтропии?
- Как влияет температура на ограниченное набухание?
- Почему в присутствии ионов SO_4^{2-} уменьшается степень набухания желатина?
- Можно ли изменением pH регулировать степень набухания ВМС?
- Что такое изоэлектрическая точка ВМС (pI)?

Задача 2. При каком значении pH и как из раствора, содержащего глобулин (pI = 7), альбумин (pI = 4,9) и коллаген (pI = 4) можно выделить альбумин?

Задача 3. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если pI = 4, а pH раствора = 5?

Коллигативные свойства растворов ВМС

- Какие свойства растворов ВМС следует отнести к коллигативным?
- Какие уравнения используют при их изучении?

Задача 4. Сравнить $\Delta T_{\text{зам.}}$ водных растворов глюкозы и альбумина ($\bar{M}_{\text{п, альбумина}} = 1 \cdot 10^6$ г/моль) с массовой долей $\omega = 2\%$. $K_{\text{кр.}} = 1,86$ кг·К/моль.

- Почему криоскопический метод практически не используют при определении молярной массы ВМС?
- Можно ли считать, что при синтезе ВМС методами полимеризации и поликонденсации получают образцы с молекулами одной длины и массы?

Задача 5. Рассчитать молярную массу полистирола в толуоле, пользуясь экспериментальными данными осмометрического метода:

$C_m, \text{кг/м}^3$	2,91	4,96	7,82	9,69	12,0
Разность уровней $\Delta h \cdot 10^3, \text{м}$	0,95	1,67	2,78	3,51	4,5
(T = 293 K, $\rho_{\text{толуола}} = 0,87 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$)					

Задача 6. Найти молярную массу поливинилхлорида в циклогексане, используя экспериментальные данные метода светорассеяния:

$C_m, \text{кг/м}^3$	1,69	2,12	2,66	3,26	3,75
Мутность раствора $\tau \cdot 10^4, \text{м}^{-1}$	8,54	10,25	12,67	14,80	16,75

Постоянная Дебая $H = 6 \cdot 10^{-13}$

Устойчивость растворов ВМС и ее нарушение

- В чем состоит различие между процессом электролитной коагуляции лиофобных золь и высаливанием ВМС?
- Что такое «коацервация» ВМС? Какими внешними факторами можно вызвать коацервацию?
- Как осуществляют микрокапсулирование лекарств?
- Какие свойства присущи гелям и студням? В чем различие этих систем?

Домашнее задание для самоподготовки к следующему практическому занятию по ТЕМЕ 12: подготовиться к контрольной работе № 6. «Дисперсные системы».

ТЕМА 12.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 6 «Дисперсные системы»

Цель занятия: проверить уровень знаний теоретического материала и навыков решения задач по теме контрольной работы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 5–9.

Домашнее задание для самоподготовки.

1. Проработать материал лекций по теме контрольной работы.
2. Проработать материал учебника по теме контрольной работы.
3. Ответить на вопросы к контрольной работе № 6.
[5], с. 130–132.
4. Решить задачи со знаком * по теме контрольной работы № 6.
[5], с. 121–130.
5. Проработать образец варианта контрольной работы № 6.
«Дисперсные системы»

(см. Приложение)

ВВ! Необходимо подписать результаты самостоятельной работы по ТЕМАМ 6–11 Рабочей тетради у группового преподавателя.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по курсу физической и коллоидной химии в 3-ем семестре обучения включает 4 лабораторных модуля. Работа в каждом лабораторном модуле проходит на протяжении трех занятий:

1. Семинар по теме лабораторного модуля.
2. Допуск и выполнение лабораторной работы.
3. Защита лабораторного модуля.

Студентом в обязательном порядке выполняется в полном объеме одна лабораторная работа, выполнение второй лабораторной работы – на усмотрение группового преподавателя.

При защите лабораторного модуля студент отвечает на вопросы контрольного билета по теории 2-х лабораторных работ и экспериментальной части выполненной им лабораторной работы.

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ V «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала по теме «Химическая кинетика», освоить методы анализа хода реакции, научиться определять порядок реакции и рассчитывать кинетические параметры процесса: скорость и константу скорости реакции, период полупревращения.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [2], глава 18, §§ 18.1–18.2.3, 18.2.6, 18.3, с. 437–454, 458–463.
глава 19, §§ 19.1–19.4, с. 473–481; глава 24, §§ 24.1–24.4, с. 567–574.
[5], с. 64–70.
[6], с. 11–34.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Проработать учебный материал по [6], с. 14–19; 26–27.

2. Записать определения следующих понятий:

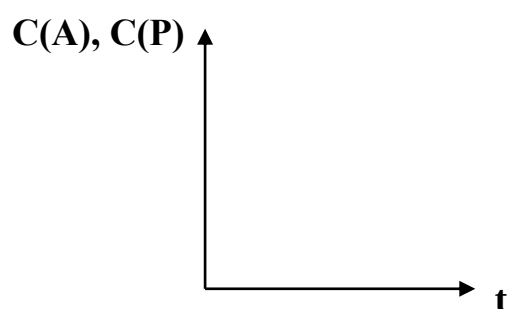
порядок химической реакции.....
.....

молекулярность химической реакции.....
.....

скорость химической реакции
.....
время полупревращения (период полураспада) реагента.....
.....

1. Записать математическое выражение:

- для истинной скорости химической реакции.....
- для средней скорости химической реакции.....
- Изобразить на одном графике кинетические кривые в координатах концентрация – время для реагента (А) и продукта (Р) реакции $A \rightarrow P$. Указать, как графически определяют истинную скорость реакции.



2. Привести дифференциальное кинетическое уравнение для реакции:

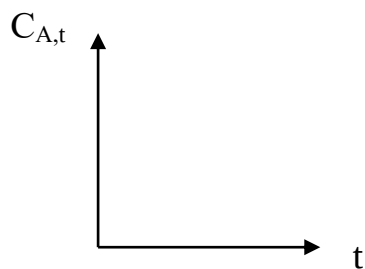
- первого порядка.....
- второго порядка ($C_A = C_B$)
- второго порядка ($C_A \neq C_B$).....
- нулевого порядка.....
- указать физический смысл константы скорости химической реакции.....
.....

3. Привести интегральные кинетические уравнения для реакции:

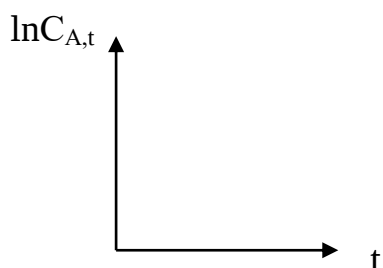
- первого порядка.....
.....
- второго порядка ($C_A = C_B$)
-
- второго порядка ($C_A \neq C_B$).....
- нулевого порядка.....

4. Привести график линейной зависимости:

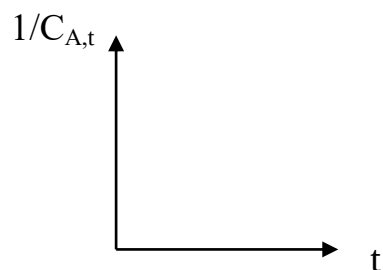
- функции $C_{A,t}$ от времени для реакции **нулевого** порядка и указать графическое определение константы скорости



- функции $\ln C_{A,t}$ от времени для реакции **первого** порядка и указать графическое определение константы скорости



- функции $1/C_{A,t}$ от времени для реакции **второго** порядка и указать графическое определение константы скорости



6. Привести уравнения для расчета времени полупревращения в реакциях:

- нулевого порядка.....
- первого порядка.....
- второго порядка.....

Пример типовой задачи с решением. Определить порядок реакции гидролиза сахарозы и рассчитать константу скорости, если согласно экспериментальным данным концентрация сахарозы $C(C_{12}H_{22}O_{11})$ изменяется следующим образом с течением времени:

t, мин	0	1435	4315	14276	19015	29925
C ($C_{12}H_{22}O_{11}$), моль/л	0,1000	0,0700	0,0339	0,0029	0,0009	0,00006

t, мин	3	5	7	10	15
$C \cdot 10^3$, моль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63

Определить порядок реакции и константу скорости.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Катализом называют изменение скорости химической реакции в присутствии вещества, изменяющего ее скорость, но остающегося неизменным после того, как химическая реакция заканчивается. Вещество, ускоряющее химическую реакцию, называется катализатором, замедляющее реакцию вещество называется *ингибитором*.

Механизм действия катализаторов связан с тем, что они направляют реакцию по другому пути, который характеризуется более низкой энергией активации (E_a). Если энергия активации реакции высока, то лишь небольшая часть сталкивающихся молекул обладает энергией, достаточной для протекания реакции. Более низкое значение энергии активации приводит к увеличению константы скорости реакции и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Введение в систему катализатора приводит к тому, что энергия активации как прямой, так и обратной реакции становится ниже, однако тепловой эффект реакции не изменяется.

Рассмотрим влияние катализатора на скорость реакции на следующем примере.

Пример 1. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется эффективной энергией активации 190 кДж/моль, в присутствии катализатора энергия активации снижается до 136 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора при 200°C?

Решение. Скорость реакции в присутствии катализатора возрастает, так как увеличивается значение константы скорости в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$V_{\text{кат}} / V = k_{\text{кат}} / k = \frac{A e^{-E_{a,\text{кат}} / RT}}{A' e^{-E_a / RT}} = e^{(E_a - E_{a,\text{кат}}) / RT} = e^{190000 - 136000 / 8,31 \cdot 473} = 9,26 \cdot 10^5.$$

Поскольку некатализируемая и катализируемая реакции протекают по разным путям, величины предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса для обеих реакций, в общем случае, различаются. Однако это различие несущественно по сравнению с изменением выражения под экспонентой, поэтому эти множители можно сократить.

Биологические катализаторы, участвующие в биохимических реакциях, называются *ферментами*. Большинство ферментов являются белками.

Основные особенности ферментов как катализаторов: чрезвычайно высокая эффективность, чрезвычайно высокая селективность, необычная температурная зависимость скорости ферментативных реакций.

Ферментативный катализ обычно отличают от гомогенного катализа (реагенты и катализатор находятся в одной фазе) и от гетерогенного катализа (реагенты и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях, каталитический акт происходит на поверхности соприкосновения реагентов и катализатора). Это связано с тем, что молекулы ферментов – глобулярные белки – по сравнению с реагентами имеют довольно большой размер, кроме того, на поверхности фермента можно выделить особую область, называемую *активным центром*. Именно активный центр фермента обуславливает его каталитические свойства, поскольку отвечает за обратимое связывание молекулы реагента.

Простейшая схема ферментативной реакции включает обратимое связывание исходного соединения (субстрата S) с ферментом (E) с образованием промежуточного фермент – субстратного комплекса (ES) и последующее превращение комплекса в продукт реакции P:



Это сложная реакция, константы скорости отдельных ее стадий могут различаться на несколько порядков. Для данных реакций k_1 – константа скорости прямой реакции для первой стадии, k_{-1} – константа скорости обратной реакции для первой стадии, k_2 – константа скорости реакции для второй стадии.

При больших концентрациях исходного вещества весь катализатор входит в состав промежуточного фермент-субстратного комплекса ES, концентрация которого, а, следовательно, и скорость получения продукта достигают предельного (максимального) значения.

Активность фермента зависит от pH среды, концентрации фермента, температуры.

Так, инвертаза, катализирующая гидролиз сахарозы, сохраняет постоянную активность в интервале pH 3,0–7,5. Для большинства других ферментов имеется определенное значение pH, при котором их каталитическая активность максимальна, выше и ниже этого значения pH активность уменьшается.

Разрушение водорода пероксида, катализируемое ферментом каталазой, наиболее эффективно при pH=7,6. Тем самым ограничивается избыточное накопление H_2O_2 в живом организме и предотвращается его разрушительное действие на мембраны клеток.

С увеличением концентрации фермента скорость реакции увеличивается. Повышение температуры приводит к увеличению активности фермента, при 40–50°C достигается ее максимум, затем активность уменьшается, так как начинается тепловая денатурация фермента.

Для описания кинетики ферментативных реакций обычно используют уравнение Михаэлиса–Ментен:

$$dC_p / dt = V = \frac{V_{\max} \cdot c(S)}{K_m + c(S)},$$

где $V_{\max}$ – максимальная скорость получения продукта Р для данного количества катализатора, $C(S)$ – концентрация субстрата, K_m – константа Михаэлиса:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Константа Михаэлиса имеет значения от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л, она характеризует *специфичность* фермента по отношению к данному субстрату – чем меньше ее значение, тем выше специфичность. Помимо природы субстрата, на ее значение влияют pH, температура и другие факторы.

Численно она может быть определена как концентрация субстрата, при которой наблюдается скорость реакции, равная половине максимальной (рис. 10).

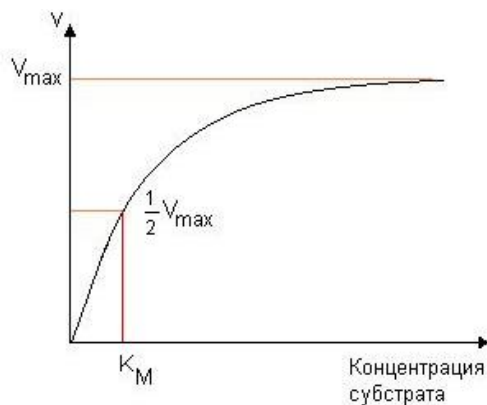


Рис. 10. Концентрационная зависимость скорости ферментативной реакции.

Чтобы получить значения параметров ферментативной реакции – константы Михаэлиса K_M и максимальной скорости $V_{\max}$ – экспериментально определяют скорость ферментативной реакции при различных концентрациях субстрата S (при $C(S) \gg C(E)$). Уравнение Михаэлиса-Ментен записывают в обратных координатах:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M + c(S)}{V_{\max} \cdot c(S)} = \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{c(S)} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Зависимость обратной скорости $\frac{1}{V}$ от обратной концентрации субстрата $\frac{1}{c(S)}$ является линейной (рис. 11) и позволяет графически определить требуемые параметры:

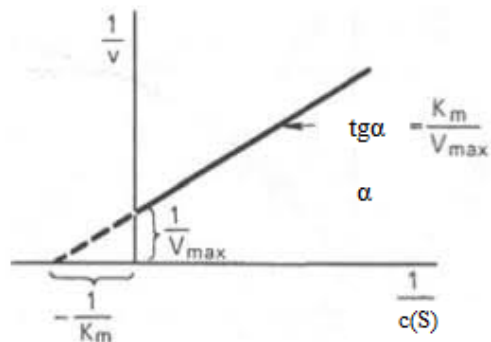


Рис. 11. Зависимость $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{c(S)}\right)$.

Тангенс угла наклона прямой равен отношению константы Михаэлиса к максимальной скорости:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{K_M}{V_{\max}}.$$

Пример 2. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Найдите максимальную скорость этой реакции.

Решение: запишем уравнение Михаэлиса–Ментен:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot c(S)}{K_m + c(S)},$$

выразим из него максимальную скорость и подставим численные данные:

$$V = \frac{V(K_m + c(S))}{c(S)} = \frac{1,15 \cdot 10^{-3} \cdot (0,035 + 0,110)}{0,110} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля V

1. Проработать материал [6], с. 11–24 к работе V-1
[6], с. 11–19, 24–31 к работе V-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа V-1

«Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 13.

1. Совпадает ли в условиях проведения эксперимента порядок реакции с ее молекулярностью?.....
2. С какой целью добавляют HCl к раствору сахарозы, влияет ли концентрация HCl на скорость реакции?.....
3. В чем отличие гомогенного катализа от гетерогенного? Какой вид катализа используется в данной работе?.....
4. При какой температуре протекает изучаемая реакция?.....
5. Обоснуйте необходимость выдерживания реакционной смеси при повышенной температуре.
6. Чем отличается поляризованный свет от неполяризованного?.....
7. От чего зависит угол вращения плоскости поляризации? Аддитивны ли углы вращения оптически активных веществ?.....
8. Почему доля непрореагировавшей сахарозы равна $(\alpha_t - \alpha_\infty)/(\alpha_0 - \alpha_\infty)$?

9. Почему вместо концентрации сахарозы в кинетическое уравнение можно подставить угол вращения плоскости поляризованного света?.....

 привести уравнение Био.....
 10. Каковы значения удельного вращения $[\alpha]$ для сахарозы
 и продуктов ее гидролиза?.....
 11. Что такое инверсия?

 12. В чем заключается графический способ определения порядка химической реакции?.....

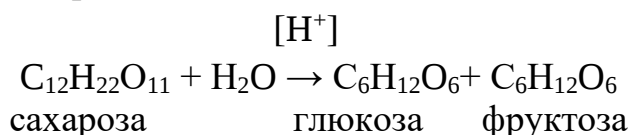
Экспериментальная часть

Цель работы:

Оборудование и реактивы:.....

Сущность работы (кратко):

Реакция гидролиза сахарозы:



является бимолекулярной. Ее скорость может быть рассчитана по уравнению:.....

Приготовление реакционной смеси:

.....

Определение угла вращения плоскости поляризованного света (α_t) в ходе реакции

Исходный отсчет по шкале поляриметра:.....
 Продолжительность нагревания реакционной смеси.....
 $t^\circ\text{C} =$

Результаты измерений α_t занести в таблицу 2.

Обработка экспериментальных данных:

Для всех проведенных измерений вычисляют величины $\alpha_t - \alpha_\infty$; $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$; $1/(\alpha_t - \alpha_\infty)$ и вносят в таблицу 2.

Таблица 2.

**Кинетические данные для определения порядка реакции
и расчета константы скорости**

Начало реакции час.....мин.

№ п/п	Экспериментальные данные		Расчетные данные			$\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$	Время по часам
	t, мин	α_t , град.	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\frac{1}{\alpha_t - \alpha_\infty}$		
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
	$\alpha_\infty =$						

Задание 1. Определение порядка реакции гидролиза сахарозы.

Графическим путем установите, какая из трех функций является линейной: $(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t)$;

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t);$$

$$1/(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t), .$$

Постройте графики в соответствующих координатах.

График 1: $(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t)$;

Место для графика

График 2: $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t)$;

Место для графика

График 3: $1/(\alpha_t - \alpha_\infty) - f(t)$,



Вывод о порядке изучаемой реакции:

а) графический метод.....

б) расчетное обоснование порядка реакции:

расчет молярной концентрации сахарозы:

$m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 8 \text{ г}; n(C_{12}H_{22}O_{11}) = \dots\dots\dots \text{моль},$

$C(C_{12}H_{22}O_{11}) = \dots\dots\dots \text{моль/л}$

расчет молярной концентрации воды:.....

.....
.....

$C(H_2O) = \dots\dots\dots \text{моль/л}$

Задание 2. Вычисление константы скорости гидролиза сахарозы и периода полупревращения.

а) расчет k' по графику 2:.....

$k' = \dots\dots\dots$

(в расчетах учесть коэффициент 2,3)

б) расчет $\tau_{1/2}$: $\tau_{1/2} = \ln 2 / k'$

Задание 3. Определение начальной скорости реакции.

а) график 4: $(\alpha_t - \alpha_\infty)/(\alpha_0 - \alpha_\infty) - f(t)$.

Место для графика

б) расчет начальной скорости реакции (%/t):

.....
.....

Вывод:

.....
.....
.....
.....
.....

Задача № 30 ([6], с. 24).

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Лабораторная работа V-2

«Изучение кинетики реакции разложения водородпероксида»

Запишите краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 25.

1. Изучаемая реакция – простая или сложная? Какая стадия определяет порядок сложной реакции?.....
.....
2. Как с помощью графического метода ответить на вопрос: какой порядок реакции?.....
.....
.....
.....
.....
3. Какой порядок должна иметь изучаемая реакция и сохраняется ли он при данной методике проведения эксперимента?.....
.....
4. Можно ли отнести данную реакцию к **реакциям псевдопервого порядка**? Ответ аргументировать.....
.....
.....
5. С чем связана необходимость строго выдерживать последовательность смешения растворов?.....
.....
6. Какова роль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в используемой методике?.....
.....
7. Почему начальная концентрация водородпероксида пропорциональна общему объему $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?.....
.....
8. Как связана эффективная константа скорости с константой скорости реакции 2-го порядка?.....
.....
9. В каких координатах спрямляется кинетическая кривая изучаемой реакции?.....
.....
10. Как графически определить $k_{\text{эфф.}}$?.....
.....
11. Как рассчитать константу скорости k данной реакции?.....
.....
12. Меняется ли концентрация йодид-ионов или остается постоянной по ходу протекания реакции?.....
.....

12. С какой целью добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в реакционную смесь?.....
.....
13. Почему появляется и исчезает синее окрашивание реакционной смеси?..
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы:ю.....
.....
.....

Оборудование и реактивы:.....
.....
.....
.....

Сущность работы (кратко)
.....

• *стехиометрическое уравнение реакции:*.....
.....

• *механизм реакции:*.....
.....
.....
.....

• *кинетическое уравнение реакции*.....
.....
.....

• *уравнение ОВ-реакции восстановления молекулярного йода тиосульфатом натрия:*
.....

Приготовление реакционной смеси:.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Таблица 3.

**Кинетические данные для расчета константы скорости
и скорости реакции**

Начало реакциичасмин

№ п/п	V _t , мл	t, мин. или с.	V _∞ - V _t , мл	ln(V _∞ - V _t)	n _t /n ₀ (H ₂ O ₂)	n _t /n _∞ (I ₂)	Время по часам
1.	0	0			1	0	
2.	1						
3.	2						
4.							
5.							
6.							
7.							
	V _∞						

Обработка экспериментальных данных

Кинетическое уравнение первого порядка для данной реакции:.....

Задание 1.

- построить кинетические кривые (**график 1**) относительного изменения в ходе реакции:

а) количества H₂O₂: $n_{t,H_2O_2} / n_{0,H_2O_2} = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} - f(t)$ **б)** количества I₂: $n_{t,I_2} / n_{0,I_2} = V_t / V_\infty - f(t)$

График 1:



- определить начальную скорость реакции (%/мин) по графику 1.

.....

.....

Задание 2.

- а) построить зависимость: $\ln(V_{\infty} - V_t) - f(t)$ (график 2)

График 2: $\ln(V_{\infty} - V_t) - f(t)$



- б) определить $k_{эфф}$ по графику 2:

.....

.....

- в) рассчитать k :

.....

.....

Задание 3. Рассчитать период полупревращения $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{эфф}}$$

.....

Вывод:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Задача № 19 ([6], с. 32)

Дано:

Решение:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Домашнее задание для самоподготовки к защите лабораторного модуля

1. Выполнить необходимые расчеты, построить графические зависимости, сделать выводы и решить задачи к ним.
2. Подготовиться к защите лабораторного модуля. Вопросы и задачи к защите лабораторного модуля [6], с. 31–34.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ VI
«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ»**

Целевые задачи. На основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала по теме «Физико-химия поверхностных явлений», освоить методы оценки адсорбции на подвижной и неподвижной границах раздела, уметь на основании изотермы поверхностного натяжения строить изотерму адсорбции, рассчитывать адсорбционную константу равновесия, предельную адсорбцию, геометрические размеры молекулы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 3, §§ 3.1–3.3, с. 44–84.
[5], с. 89–94.
[6], с. 34–55.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическому занятию по **ТЕМАМ 2-3** (с. 15–27).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 37–41; 45–48.
3. Разобрать решение типовой задачи.

Типовая задача с решением

Поверхностное натяжение водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,125 моль/л при 298 К равно $70,9 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхностное натяжение воды при этой температуре равно $73,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты на подвижной границе раздела ж/г.

Решение

Изменение концентраций составляет 0,125 моль/л. Поверхностное натяжение при добавлении ПАВ снижается с $73,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м (чистый растворитель) до $70,9 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Воспользовавшись уравнением изотермы адсорбции Гиббса, $\Gamma = - \frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}$, для которого в узких интервалах концентраций производная $\frac{d\sigma}{dc}$ может быть заменена отношением конечных изменений $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$, получим:

$$g = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = - \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(c_2 - c_1)}$$

$$\Gamma = - \frac{70,9 \cdot 10^{-3} - 73,6 \cdot 10^{-3}}{0,125 - 0} \cdot \frac{0,125}{8,31 \cdot 298} = 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Данный алгоритм решения необходимо использовать при построении изотермы адсорбции Гиббса.

4. Ответить на вопрос: как рассчитать поверхностную активность вещества по графику изотермы поверхностного натяжения?.....
.....
.....

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля VI

1. Проработать материал [6], с. 34–43 к работе VI-1
[6], с. 34–35, 44–51 к работе VI-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа VI-1
«Адсорбция изоамилового спирта
на подвижной границе раздела (жидкость–воздух)»

Дайте краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 37.

1. Поверхностные явления с точки зрения термодинамики, поверхностное натяжение как мера энергии Гиббса

.....
.....

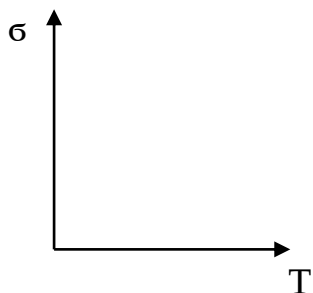
2. Методы измерения поверхностного натяжения, их классификация.....

.....
.....

3. Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения, сущность метода, расчетное уравнение

.....
.....
.....

4. Зависимость поверхностного натяжения от температуры.....



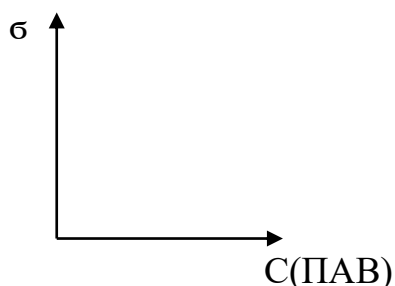
5. Поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИВ) и поверхностно-неактивные (ПНВ) вещества, примеры, строение молекулы:

ПАВ.....
.....

ПИВ.....
.....

ПНВ.....
.....

6. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ для двух гомологов (на примере уксусной и пропионовой кислот). Иллюстрировать графически.



7. Понятие поверхностной активности g (или ПА), ее расчет и графическое определение (используйте график предыдущего вопроса).

.....
.....
.....

8. Как соотносятся значения поверхностной активности для уксусной и валериановой кислот?

.....
.....
.....

9. Как построить изотерму адсорбции на основании зависимости $g = f(C_{\text{пав}})$?

.....
.....
.....
.....

10. Как определить предельную адсорбцию и адсорбционную константу равновесия из графика линеализованного уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра? Привести уравнение и соответствующий график.

.....
.....
.....
.....
.....
.....

11. «Частокол» Ленгмюра (иллюстрация), расчет площади поперечного сечения и длины углеводородного радикала (параметры монослоя) адсорбируемых молекул ПАВ.

.....
.....
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Оборудование и реактивы:

.....

.....

.....

Выполнение работы (кратко):

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Обработка экспериментальных данных

• Расчет σ_x и построение изотермы поверхностного натяжения

Расчетная формула:

Результаты расчетов занести в таблицу 4.

Таблица 4.

Поверхностное натяжение (σ_x) растворов изоамилового спирта (20°C)

$C(C_5H_{11}OH)$, моль/л; кмоль/ м ³	n капель	$\sigma_x \cdot 10^3$, Дж / м ²
0		72,75
0,015		
0,030		
0,060		
0,120		

- Построение изотермы поверхностного натяжения (график 1).

График 1: $\sigma = f [C(C_5H_{11}OH)]$



- Расчет поверхностной активности ПА (g), Дж•м/моль

$$ПА = -\frac{d\sigma}{dC} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}(180-\alpha)$$

.....

.....

.....

.....

.....

Результаты расчетов необходимо внести в таблицу 5.

- Расчет адсорбции изоамилового спирта Г, моль/м²

Расчетное уравнение (уравнение изотермы адсорбции Гиббса):.....

.....

Расчеты:

.....

.....

.....

.....

Результаты расчетов необходимо внести в таблицу 5.

Таблица 5.

Данные для расчета параметров уравнения Ленгмюра

№ п/п	$C(C_5H_{11}OH)$, кмоль/м ³ (л/моль)	ПА, Дж·м/кмоль	Г, моль/м ²	1/Г, м ² /моль	1/С, л/моль (м ³ /кмоль)
1	0				
2	0,015				
3	0,03				
4	0,06				
5	0,12				

- Построение изотермы адсорбции изоамилового спирта (график 2).

График 2: $\Gamma = f [C(C_5H_{11}OH)]$



- Расчет параметров уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра:

а) уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:.....

б) линеализированное уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

.....

в) расчет:

1/Г, м²/моль:.....

1/С, л/моль (м³/кмоль):.....

Результаты расчетов необходимо внести в таблицу 5.

- Построение графика 3 : $\frac{1}{\Gamma} \text{ (м}^2\text{/моль)} = f \left(\frac{1}{C}, \text{ л/моль} \right)$

График 3



Место для графика

- Расчет параметров уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \dots\dots\dots \text{м}^2\text{/моль}; \quad \Gamma_{\infty} = \dots\dots\dots \text{моль/м}^2;$$

$$\text{tg}\alpha \cdot 10^3, \text{м}^{-1} = \dots\dots\dots (\text{по графику});$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} = \dots\dots\dots (\text{м}^{-1}); \quad K = \dots\dots\dots \text{м}^3\text{/моль}$$

- Расчет геометрических параметров молекулы изоамилового спирта:

а) площадь поперечного сечения молекулы, $\Omega_0 \text{ (м}^2\text{)}$

б) длина молекулы изоамилового спирта (толщина монослоя), $\delta \text{ (м)}$

$$\Omega_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \text{м}^2 = \dots\dots\dots$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}, \text{м} = \dots\dots\dots$$

Вывод:

.....
.....
.....

Ответить на вопрос 5 [6], с. 52.

.....
.....
.....
.....

Лабораторная работа VI-2

«Адсорбция уксусной кислоты из водного раствора на активированном угле»

**Дайте краткие ответы на вопросы к допуску для выполнения
лабораторной работы [6], с. 44.**

1. Чем адсорбция отличается от абсорбции?.....
.....
2. Что такое хемосорбция, как она зависит от температуры?.....
.....
3. Перечислить факторы, влияющие на величину адсорбции.....
.....
4. Как влияет температура на адсорбционное равновесие?.....
.....
5. Какой вид адсорбции будет изучен в лабораторной работе, как она зависит от температуры?.....
.....
6. С какой целью проводится перемешивание раствора уксусной кислоты с активированным углем?.....
.....
7. Почему перемешивание проводится в течение определенного времени?.....
.....
8. Почему активированный уголь применяется в качестве адсорбента?.....
.....
9. С какой целью проводится титрование до и после адсорбции?
.....
10. Для какого вида адсорбции применимо уравнение Ленгмюра?.....
.....

11. Как доказать, подчиняется ли данная адсорбция уравнению Ленгмюра?
.....
12. Какие еще виды уравнений изотерм адсорбции Вы знаете?
.....
13. В каких координатах спрямляется изотерма адсорбции Ленгмюра?
.....
14. Как определить предельную адсорбцию и константу равновесия адсорбции из графика линеализованного уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра?
.....
.....
.....
15. Как определить предельную адсорбцию и константу равновесия адсорбции из графика изотермы адсорбции Ленгмюра? [1], с. 74.
.....
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы:
.....
.....

Оборудование и реактивы:.....
.....
.....
.....
.....
.....

Выполнение работы (кратко)

• Установление точной концентрации исходного раствора уксусной кислоты

приготовление раствора уксусной кислоты для титрования:

.....
.....
.....
.....

Титрант:.....; $C(1/z \dots\dots)$, моль/л =.....;

Индикатор:.....

Уравнение реакции нейтрализации:

Закон эквивалентов для изучаемой реакции:

.....

$$C(1CH_3COOH) = C(1NaOH) \cdot V_{NaOH} / V(CH_3COOH) = C(CH_3COOH)$$

Результаты титрования:

$V_{p-ра \text{ к-ты, мл}}$	10	10	10	
$V_{p-ра \text{ титранта, мл}}$				$V_{\text{среднее } p-ра \text{ титранта, мл}}$

Расчет $C_{исх.}(CH_3COOH)$: $C_{исх.}(CH_3COOH) = 4 \cdot C(CH_3COOH)$

$$C_{исх.}(CH_3COOH) = 4 \cdot C(1NaOH) \cdot V_{NaOH} / 10 = \dots\dots\dots$$

•Приготовление рабочих растворов уксусной кислоты, расчет молярной концентрации эквивалента (молярной концентрации)

.....

Формула для расчета точной концентрации ($C_{0,к-ты}$) рабочих растворов:

$$C_{0,к-ты} = C_{исх.}(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH_{исх.}) / V_{p-ра}$$

Расчеты $C_{0,к-ты}$:.....

.....

Расчеты значений точных концентраций рабочих растворов уксусной кислоты занести в таблицу 6.

Таблица 6.

Концентрации водных растворов уксусной кислоты

$\sim C(CH_3COOH)$ моль/л	$V(CH_3COOH_{исх.})$, мл	$V(H_2O)$, мл	$V_{p-ра}$, мл	$C_0(CH_3COOH)$, моль/л
$\sim 0,4$	25	0	25	
$\sim 0,2$	12,5	12,5	25	
$\sim 0,1$	$6,5 \pm 0,5$	$18,5 \pm 0,5$	$25 \pm 1,0$	
$\sim 0,05$	$3,0 \pm 0,5$	$22,0 \pm 0,5$	$25 \pm 1,0$	

• **Проведение адсорбции**

$m_{\text{акт.угля}, \mathcal{C}} = \dots\dots\dots$

$t_{\text{адс., мин.}} = \dots\dots\dots$

Титрант:.....; $C(1/z \dots\dots\dots)$, моль/л =.....;

Индикатор:.....

Расчет равновесных концентраций уксусной кислоты после адсорбции

Расчетная формула:

Расчеты:.....

.....

.....

Результаты эксперимента по титрованию занести в таблицу 7.

Таблица 7.

Данные для расчета параметров уравнения Ленгмюра

№	$C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	$V_{\text{р-ра}}$ (CH_3COOH) , мл для титрования	$V_{\text{экв}}$ NaOH, мл	$C_{\text{равн.}}$ (CH_3COOH) , моль/л	Γ , моль/г	$1/\Gamma$, г/моль	$1/C_{\text{равн}}$ л/моль
1		5					
2		5					
3		10					
4		10					

Обработка экспериментальных данных:

а) адсорбция уксусной кислоты из раствора (Γ , моль/г) на поверхности активированного угля, рассчитывается по формуле:.....

Расчеты:.....

.....

.....

Результаты расчетов Γ , моль/г; $1/\Gamma$, г/моль; $1/C_{\text{равн.}}$, л/моль занести в таблицу 7.

б) построение изотермы адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля(**график 1**) в соответствии с уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C_{\text{равн}}}{K \cdot C_{\text{равн}} + 1}$$

График 1: Изотерма адсорбции $\Gamma = f(C_{\text{равн.}})$



в) построение изотермы адсорбции уксусной кислоты (график 2)
в соответствии с линеализированным уравнением Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}$$

График 2:



г) графическое определение параметров уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \dots\dots\dots \text{г/моль}; \quad \Gamma_{\infty} = \dots\dots\dots \text{моль/г};$$

tg α , г/л =.....(по графику 2);

$$\frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} = \operatorname{tg} \alpha = \dots\dots\dots; \quad 1/K = \Gamma_{\infty} \cdot \operatorname{tg} \alpha; \quad K, \text{ л/моль} = \dots\dots\dots$$

Вывод:

- кратко отметить, какой процесс был изучен в данной работе.....
.....
- результаты проделанной работы: $\Gamma_{\infty} =$ моль/г; $K =$ л/моль
- Физический смысл Γ_{∞} и K :.....
.....
- Ответить на вопрос № 21 [6] с.53.
.....
.....
.....
.....
.....

Домашнее задание для самоподготовки к защите лабораторного модуля

1. Выполнить необходимые расчеты, построить графические зависимости, сделать выводы, ответить на вопросы.
2. Подготовиться к защите лабораторного модуля VI. Вопросы и задачи к защите модуля [6], с. 51–55.

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ VII

«ГИДРОФОБНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ – ЗОЛИ И ЭМУЛЬСИИ»

Целевые задачи – на основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала раздела курса коллоидной химии «Лиофобные дисперсные системы», уметь получать гидрофобные дисперсные системы (золи и эмульсии) различными методами; уметь поставить эксперимент по изучению коллоидно-химических свойств данных систем; уметь обрабатывать результаты проведенного эксперимента, уметь на основе полученных закономерностей охарактеризовать конкретный объект исследования (термодинамическая неравновесность, агрегативная и седиментационная устойчивость, устойчивость к действию электролитов, способность к коллоидной защите, способность к обращению фаз, способность к светорассеянию и т.д.).

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 5, §§ 5.1–5.2, с. 148–159; глава 6, §§6.1–6.4, с. 169–198.
[5], с. 111–119.
[6], с. 55–81.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическим занятиям по **ТЕМАМ 6-7** (с. 36–51).
2. *Проработать учебный материал по [6], с. 58–63; 69–72.*

3. Ответить на вопросы:

- В чем состоит отличие коллоидных и истинных растворов? Показать на конкретных примерах.....

.....
.....
.....

- В чем состоит отличие дисперсной фазы и дисперсионной среды? Покажите на примерах лабораторного практикума.....

.....
.....

4. Дать определения понятий:

- *гидрофобный золь (коллоидный раствор), указать размер частиц дисперсной фазы, привести примеры.....*

.....

- *эмульсия, указать размер капель эмульсии, привести примеры эмульсий 1-го рода и 2-го рода.....*

.....

- *коагуляция.....*

- *коалесценция.....*

- *агрегативная устойчивость.....*

.....

- *седиментационная устойчивость.....*

.....

- *стабилизатор.....*

- *эмульгатор.....*

- порог электролитной коагуляции, единицы измерения.....
-
-
- коллоидная защита.....
- защитное число ВМС.....
-
- обращение фаз эмульсий.....

5. Перечислить способы получения гидрофобных дисперсных систем:

- а) методом диспергирования.....
- б) методом конденсации.....

6. Записать правило Фаянса-Панета, проиллюстрировать на примере мицеллы золя AgBr , полученного при смешении раствора AgNO_3 с раствором NaBr , взятого: а) в избытке: б) в недостатке

7. Изучить график зависимости поверхностного потенциала двойного электрического слоя (ДЭС) от расстояния от поверхности раздела фаз (см. [1], с. 153, рис. 5.5) и ответить на вопросы:

- а) что характеризуют φ_0 , φ_δ , ξ - потенциал?.....
-
-
- б) что такое граница скольжения?.....
-
-
- в) какова толщина (δ) плотного слоя ДЭС? диффузного слоя (λ)?
-
- г) как изменяется толщина диффузного слоя при введении в коллоидный раствор электролита?

Задачи для самостоятельного решения:

1. [6], с.57.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Коллоидный раствор получен при смешивании 10 мл 0,1 моль/л AgNO_3 и 20 мл 0,2 моль/л NaCl . Изобразить строение мицеллы с указанием ее частей. Какой из электролитов: CaCl_2 , AlCl_3 , NaBr будет обладать наибольшим порогом коагуляции?

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

3. При исследовании коагуляции золя получены следующие значения порогов коагуляции:

Электролиты	NaCl	CaCl_2	AlCl_3
Порог коагуляции, моль/л	0,47	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$

Как заряжены коллоидные частицы золя?

Найти соотношение порогов коагуляции и сопоставить его с соотношением, полученным в соответствии с правилом Дерягина-Ландау. Рассчитать коагулирующую способность электролитов.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля

1. Проработать материал [6], с. 55–67 к работе VII-1
[6], с. 55–57, 68–75 к работе VII-2
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа VII-1

«Получение и электролитная коагуляция гидрозоля гидроксида железа(III). Коллоидная защита»

Дайте ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 57.

1. Какие системы называют гидрофобными золями? Каков размер частиц золя?
2. Чем обусловлена термодинамическая неравновесность (неустойчивость) гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$?.....
3. Является ли золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ агрегативно и седиментационно устойчивым?.....
4. При какой температуре проводится гидролиз и почему?.....
5. Раствор какого электролита и какой концентрации будет использован для проведения электролитной коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$?.....
6. Какой ион: Na^+ или SO_4^{2-} будет являться ионом-коагулятором и почему?....
7. Какова последовательность добавления реактивов при изучении электролитной коагуляции?
8. Как визуально определяют наличие коагуляции? Как фиксируют результат наблюдений в протоколе?.....
9. При какой длине волны проводят измерение оптической плотности золя?..
10. Как определяют пороги медленной и быстрой коагуляции?.....
11. Какое вещество будет использовано для коллоидной защиты золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Какова его концентрация?.....
10. Какой объем электролита-коагулятора следует добавить к золю при изучении коллоидной защиты?
11. Какова последовательность добавления реактивов при изучении коллоидной защиты?.....
12. Как определяют $V_{\text{жел}}^*$ для расчета железного числа желатина?.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

.....

.....

Объект исследования:

.....

Реактивы:.....

.....

Оборудование:.....

.....

.....

Методика эксперимента

Задание 1. Синтез золя железа(III) гидроксида – $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Уравнение реакции гидролиза:

.....

.....

Две возможные формулы мицеллы

Для каждой формулы укажите агрегат, ядро, коллоидную частицу, ДЭС, плотную часть ДЭС, диффузную часть ДЭС, мицеллу.

а).....

.....

.....

б).....

.....

• почему возможно такое различие в формулах?

• условия синтеза золя железа (III) гидроксида:

$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V_{\text{р-ра FeCl}_3}$, мл	$\omega(\text{FeCl}_3)$	t°, C	цвет полученного золя

Задание 2. Электролитная коагуляция золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

• Электролит-коагулятор –; $C(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4) = \dots\dots\dots$

Ион-коагулятор.....

Результаты визуальных наблюдений коагуляции занести в таблицу 8

отсутствие коагуляции «—», наличие коагуляции — «+».

Таблица 8.

Изучение электролитной коагуляции гидрозоля $Fe(OH)_3$ Электролит-коагулятор: раствор Na_2SO_4 , $C(1/2Na_2SO_4) = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

№ пробирки	0	1	2	3	4	5
$V_{p-ра}$						
$V_{золя}$, мл	5	5	5	5	5	5
$V(H_2O_{дистилл})$, мл	3	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
$V_{p-ра} Na_2SO_4$, мл	-	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Наличие коагуляции						
D_λ , $\lambda = 590$ нм						
$C_{экс}(1/2Na_2SO_4)$, моль/л *						

* Рассчитать по формуле:.....

Расчет $C_{экс}(1/2Na_2SO_4)$, моль/л:

.....

.....

.....

Результаты расчетов занести в таблицу 8.

Расчет порога электролитной коагуляции• Расчетная формула: $\gamma_{эл}(Na_2SO_4) = \dots\dots\dots$

.....

• Расчет минимального объема раствора электролита $V_{p-ра}(Na_2SO_4)$, вызвавшего коагуляцию.....Расчет $\gamma_{эл}(Na_2SO_4)$:.....

.....

.....

• Фотоэлектроколориметрическое определение порога электролитной коагуляцииРаствор сравнения:....., $\lambda = \dots\dots\dots$ Результаты проведенных измерений D_λ занести в таблицу 8.Построить график: $D_\lambda = D_\lambda(C_{экс}(1/2Na_2SO_4))$ – график 1.

Место для графика

Указать на графике $\gamma_{эл}$

Защитное вещество:..... Концентрация массовая:.....

Механизм действия ВМС при коллоидной защите:.....

V_{р-ра Na₂SO₄}, взятый для проведения коллоидной защиты мл
(согласовать с преподавателем!)

Метод исследования:.....

Раствор сравнения:....., λ =, нм

Результаты измерений D_λ зolia занести в таблицу 9.

Таблица 9.

Изучение коллоидной защиты гидрозоля $Fe(OH)_3$ $C_{\text{жел}} = 1 \text{ мг/мл}$; $C(1/2Na_2SO_4) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

№пробирки	6	7	8	9	10
$V_{\text{р-ра}}$					
$V_{\text{золя, мл}}$	5	5	5	5	5
$V_{\text{р-ра желатина, мл}}$	1,0	0,5	0,25	0,10	0,05
$V_{\text{р-ра } Na_2SO_4, \text{ мл}}$					
$V(H_2O_{\text{дистил.}}), \text{ мл}$					
$D_{\lambda}, \lambda = 590 \text{ нм}$					

Построить график: $D_{\lambda} = D_{\lambda}(V_{\text{жел}})$ – график 2.

График 2: $D_{\lambda} = D_{\lambda}(V_{\text{жел}})$

**Расчет «железного» числа для желатина**

Расчетная формула:

.....

где $S_{\text{ж}}$ –

$V_{\text{жел}}^*$ –

.....

$V_{\text{жел}}^* = \dots \text{мл}$; $C_{\text{жел}} = \dots \text{мг/мл}$; $V_{\text{р-ра}} = \dots \text{мл}$

Расчет $S_{\text{ж}} = \dots \text{мг/мл золя}$

Вывод.

1. Мицелла гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (схематически):

.....
.....
.....

2. Формула мицеллы.....

.....

3. $\gamma_{\text{э,м}} = \dots \text{моль/л золя};$

$\gamma_{\text{эл.}} = \dots \text{моль/л золя};$

$\gamma_{\text{э,б.}} = \dots \text{моль/л золя}$

• ион-коагулятор –, потенциалопределяющий ион.....,
противоион.....

Знак заряда: а) ядра мицеллы

б) коллоидной частицы:

4. Факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость золя:

а) задание 1.....

б) задание 3.....

.....

Задача № 3 [6], с. 78.

Дано

Решение

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Лабораторная работа VII-2

«Получение эмульсий и изучение их коллоидно-химических свойств»

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эмульсии – дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда находятся в жидком состоянии. Своеобразие эмульсий проявляется в том, что в зависимости от условий их образования любая их двух жидкостей, образующих дисперсную систему, может оказаться как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой. Наиболее частый случай – эмульсия, содержащая воду (В) и нерастворимую в ней органическую жидкость, называемую маслом (М).

Возможны два типа таких эмульсий: эмульсии, в которых дисперсной фазой является масло, и эмульсии с водной дисперсной фазой. Первый тип эмульсий называется эмульсиями первого рода (сокращенно М/В), второй – эмульсиями второго рода (сокращенно В/М). Различие между формами эмульсий первого и второго типа было установлено В. Оствальдом (1910).

Устойчивые эмульсии получают при введении в систему специальных веществ, называемых эмульгаторами. Именно комбинация дисперсная фаза – дисперсионная среда – эмульгатор определяет важнейшие свойства и тип эмульсии. В качестве эмульгаторов применяют как соединения, растворимые в одной из фаз эмульсий, так и твердые вещества. Первая группа эмульгаторов обширнее и чаще применяется на практике. Она включает в себя огромное число природных и синтетических соединений, среди которых особое место занимают коллоидные (мицеллообразующие) поверхностно-активные вещества.

Поверхностно-активные эмульгаторы хорошо стабилизируют как эмульсии М/В, так и эмульсии В/М. Их действие зависит от сочетания полярной группы и углеводородной части молекулы.

В качестве характеристики соотношения между действием полярной и неполярной частей молекулы У. Гриффин предложил эмпирическую шкалу значений гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). По этой шкале соединениям, содержащим значительные углеводородные радикалы, отвечает низкое значение ГЛБ.

По шкале Гриффина эмульгаторы занимают промежуточное значение между соединениями, в которых преобладает влияние полярной части, и соединениями, на свойства которых большее влияние оказывает неполярная часть молекулы. Этому условию соответствует такое строение ПАВ, при котором энергия взаимодействия его с водой (сродство к воде) в незначительной мере отличается от сродства к маслу, т.е. «втягивание»

молекул эмульгатора в объем одной фазы компенсируется противоположным по направленности действием другой фазы. Таким образом, энергетически выгодным оказывается положение молекулы между двумя фазами.

Для получения эмульсий медицинского назначения особенно широко применяются оксиэтилированные неионогенные поверхностно-активные вещества. Вещества типа Плурионик могут применяться для получения дисперсий лекарственных препаратов, вводимых в систему кровообращения. Они были использованы для эмульгирования перфторуглеродов, предложенных в качестве переносчиков кислорода в «искусственной крови». Поверхностно-активные вещества типа Твин применяют чаще всего для получения лекарственных эмульсий наружного применения.

Из природных эмульгаторов хорошо изучены сапонины и белки – альбумин, казеин и др. Они стабилизируют эмульсии М/В. Стабилизирующее действие белков объясняется их адсорбцией на границе раздела фаз с образованием прочных защитных слоев. В качестве стабилизаторов эмульсий В/М применяют высокомолекулярные соединения, растворимые в масляной фазе, например каучук. В пищевой и фармацевтической промышленности для получения эмульсий В/М применяют стеарат и пальмитат сахарозы, а также полиоксиэтилированные сложные эфиры.

Запишите ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 68.

1. Какие системы называют эмульсиями?.....
.....
2. Что такое прямые эмульсии, обратные эмульсии? Их условное обозначение, диапазон размеров капель эмульсии.....
.....
.....
3. Эмульсии каких веществ будут получены в данной работе?.....
.....
4. Какие методы используют для определения типа эмульсии? (на примере лабораторной работы).....
.....
5. Что такое эмульгатор? Какие вещества могут быть эмульгаторами? Какой эмульгатор используется в данной лабораторной работе?.....
.....
.....
6. Что означают понятия: агрегативная и кинетическая устойчивость эмульсий, коалесценция и деэмульгирование эмульсий?.....
.....
.....

7. Как можно разрушить эмульсии? (на примере лабораторной работы).....
8. Что такое обращение фаз эмульсий? Как оно осуществляется? (на примере лабораторной работы).....
9. Что означает понятие *гидрофильно – липофильный баланс (ГЛБ)*?.....
- диапазон изменения чисел ГЛБ.....
 - Какой диапазон значений чисел ГЛБ имеют: а) эмульгаторы прямых эмульсий? б) обратных эмульсий?.....
 - Приведите примеры эмульгаторов обратных эмульсий.....

Экспериментальная часть

Цель работы:

Реактивы:

Оборудование:.....

Методика эксперимента

Задание 1. Получение стабилизированной и нестабилизированной эмульсий.

- пробирка № 1:
- пробирка № 2:.....
- полярная жидкость....., неполярная жидкость.....
- Эмульгатор:....., краситель.....
- цвет полученной эмульсии.....
- метод получения эмульсии....., время диспергирования:
- визуальная оценка: а) агрегативной; б) седиментационной устойчивости полученных эмульсий:

Пробирка № 1: эмульсия а) устойчива/неустойчива; б) устойчива/неустойчива

Пробирка № 2: эмульсия а) устойчива/неустойчива; б) устойчива/неустойчива

Эмульсию № 1 изучают в последующих заданиях(!).

Задание 2. Определение типа эмульсий.

Метод окрашивания

Цвет эмульсии.....

Результат наблюдений представить в виде рисунка* (таблица 10).

Указать тип эмульсии, состав каждой фазы, схематически изобразить строение защитного слоя эмульгатора.

Метод смешивания

Результат наблюдения представить в виде рисунка (таблица 10).
Ответить на все вопросы таблицы.

Метод смачивания

Результат наблюдения представить в виде рисунка (таблица 10).
Ответить на все вопросы таблицы.

** Рисунки следует выполнять тщательно и аккуратно, используя карандаш красного цвета.*

Таблица 10.

Определение типа эмульсии

Метод определения	Наблюдение (рисунок)	Тип эмульсии	Состав фаз	Строение слоя стабилизатора (рисунок)
Метод окрашивания				
Метод смешивания				
Метод смачивания				

Задание 3. Разрушение эмульсии растворами электролитов.

Растворы электролитов:.....

$C(1/z X) = \dots\dots\dots$ моль/л

Наблюдения вести под микроскопом, результаты записать в таблицу 11.

Таблица 11.

Разрушение эмульсии растворами электролитов

$C(1/z X)=1$ моль/л (NaCl, MgCl₂, AlCl₃)

Добавленный электролит	Число капель, вызвавшее разрушение эмульсии
NaCl	
MgCl ₂	
AlCl ₃	

Задание 4. Проведение обращения фаз эмульсий.

Электролит:..... $\omega (\dots\dots) \% = \dots\dots\dots$

Уравнение реакции между эмульгатором прямой эмульсии и добавленным электролитом:

-
- Как объясняете наблюдаемое обращение фаз эмульсии?
-

Результаты наблюдений зарисовать. Указать стабилизатор/эмульгатор обращенной эмульсии и строение его слоя на поверхности капле.

Рисунок:

$MgCl_{2,p-p}, \omega (MgCl_2) = 30 \%$

Прямая эмульсия

→

Обратная эмульсия

Вывод.

Коллоидно-химические свойства исследуемой эмульсии:

- тип эмульсии.....
- агрегативная устойчивость (устойчива/неустойчива).....
- седиментационная устойчивость(устойчива/неустойчива).....
- факторы агрегативной устойчивости.....
-
-
- устойчивость к действию электролитов.....
- способность к деэмульгированию и обращению фаз.....
-

Задача № 14. [6], с. 80.

Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

Домашнее задание для самоподготовки к защите лабораторного модуля

1. Выполнить необходимые расчеты, построить графические зависимости, оформить рисунки, сделать выводы и решить задачи к ним.
2. Подготовиться к защите лабораторного модуля VII. Вопросы и задачи к защите модуля [6], с. 76–81.

ЛАБОРАТОРНЫЙ МОДУЛЬ VIII «ФИЗИКО-ХИМИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ – РАСТВОРОВ МПАВ и ВМС»

Целевые задачи – на основе эксперимента развить и закрепить знания теоретического материала курса физической и коллоидной химии «Свойства мицеллярных дисперсных систем на основе МПАВ» и «Высокомолекулярные соединения и их растворы», уметь поставить эксперимент, позволяющий различными методами доказать образование мицеллярного раствора МПАВ, определить молярную массу ВМС вискозиметрическим методом, уметь обрабатывать результаты проведенного эксперимента и делать соответствующие выводы.

Учебный материал для решения целевых задач:

1. Лекции по теме занятия.
2. [1], глава 8, §§ 8.1–8.4, с. 253–26; глава 9, §§ 9.1–9.9, с. 276–347.
[5], с. 117–119.
[6], с. 85–89, 94–98.

Домашнее задание для самоподготовки к семинару по лабораторному модулю:

1. Выполнить (или вновь проработать) задания для самоподготовки к практическим занятиям по **ТЕМАМ 10-11** (с. 65–79).
2. Проработать учебный материал по [6], с. 85–89; 94–98.
3. Запишите определения следующих понятий:

реология.....

.....

деформация.....

.....

упругая деформация.....

.....

вязкое течение.....

.....

вязкость.....

вязкость(динамическая).....

.....

текучесть.....

.....

ньютоновская жидкость.....

.....

неньютоновская жидкость.....

ламинарное течение.....

.....

турбулентное течение.....

.....

относительная вязкость раствора.....

.....,

укажите связь с динамической вязкостью растворителя.....

удельная вязкость раствора,

укажите связь с относительной вязкостью.....

.....

приведенная вязкость раствора.....,

укажите связь с удельной вязкостью и молярной массой ВМС.....

.....

характеристическая вязкость раствора.....,

укажите связь с приведенной вязкостью и молярной массой

ВМС.....

.....

- 4. Устно:** • МПАВ и растворы ВМС – стабилизаторы дисперсных систем;
- вискозиметр Оствальда. Устройство, принцип работы;
 - аномальная вязкость растворов, причины.

Домашнее задание для самоподготовки к допуску и выполнению лабораторных работ модуля VIII.

1. Проработать материал [6], с. 82–92 к работе **VIII-1**
[6], с. 82–84, 93–101 к работе **VIII-2**
2. Ответить на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы.
3. Оформить протокол лабораторной работы по требуемой форме.

Лабораторная работа VIII-1

«Определение критической концентрации мицеллообразования водорастворимого МПАВ»

Запишите ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы [6], с. 85.

1. Каково строение молекул коллоидных ПАВ, мицелл коллоидных ПАВ?
.....
.....
.....
2. Какую концентрацию называют **критической концентрацией мицеллообразования**? Свойства какого МПАВ будут исследованы в работе?
.....
.....
.....
3. Какими физико-химическими методами можно определять ККМ и почему это возможно?.....
.....
.....
4. Какие методы определения ККМ будут использованы в данной лабораторной работе?
.....
.....

Экспериментальная часть

Цель работы.....
.....
.....

Объекты исследования, реактивы:
.....
.....
.....
.....

Оборудование:

.....

.....

Методика эксперимента

Задание 1. Определение ККМ натрий олеата сталагмометрическим методом.

Сущность метода (кратко):.....

.....

.....

Расчетная формула для определения $\sigma_{p-ра}$ МПАВ (Дж/м²):

....., где.....

.....

а) приготовление рабочих растворов анионактивного МПАВ (выполнять в соответствии с таблицей 12).

Таблица 12.

Приготовление рабочих растворов натрий олеата

(исходные растворы: водные растворы $C_{17}H_{33}COONa$, $C=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л;

$NaOH$, $C(NaOH) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

№пробирок	1	2	3	4	5	6	7
$V_{p-ра}$							
$V_{p-ра}(C_{17}H_{33}COONa)$, мл							
$V_{p-ра}(NaOH)$, мл							
$V(H_2O_{дистилл})$, мл							
$C(C_{17}H_{33}COONa)_{рабоч.}$ моль/л							

б) Расчет концентрации рабочих растворов МПАВ по формуле:

$$C(C_{17}H_{33}COONa)_{рабоч.} = C(C_{17}H_{33}COONa)_{исх.} \cdot V_{p-ра}(C_{17}H_{33}COONa) / V_{p-ра,общ.}$$

Расчет $C(C_{17}H_{33}COONa)_{рабоч.}$ моль/л:.....

.....

.....

Результаты расчетов занести в таблицу 12.

в) измерение поверхностного натяжения рабочих растворов $C_{17}H_{33}COONa$

$V_{p-ра}$ МПАВ, взятый для измерения.....; t опыта, $^{\circ}C$

Результаты по счету капель занести в таблицу 13

Таблица 13.

**Определение поверхностного натяжения растворов натрий олеата
($20^{\circ}C$)**

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7
$C_{рабоч.}, МПАВ$ моль/л	0						
n капель							
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75						

г) Расчет значений поверхностного натяжения (σ_x) растворов натрий олеата различной концентрации:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

д) построить график: $\sigma - C_{мпав}$ – график I

• определите ККМ по методу касательных:

ККМ ($C_{17}H_{33}COONa$)= моль/л

е) построить график $\sigma - \ln(C_{\text{МПАВ}})$ – график 2

• определите ККМ по методу касательных:

$\ln \text{ККМ} (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}) = \dots\dots\dots$

$\text{ККМ} (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}) = \dots\dots\dots \text{моль/л}$

График 1. $\sigma - C_{\text{МПАВ}}$

Место для графика

График 2. $\sigma - \ln(C_{\text{МПАВ}})$

Место для графика

ж) расчет предельной адсорбции Γ_{∞} и параметров мономолекулярного слоя МПАВ. Расчетные уравнения – ТЕМА 10, с. 69

-
-
- расчет $\operatorname{tg} \alpha$: $\operatorname{tg} \alpha = \dots\dots\dots$
 - расчет Γ_{∞} , моль/м²: $\Gamma_{\infty} = \dots\dots\dots$
 - расчет Ω_0 , м²: $\Omega_0 = \dots\dots\dots$
 - расчет δ , м: $\delta = \dots\dots\dots$

Задание 2. Определение ККМ натрий олеата фотоэлектроколориметрическим методом.

Измерения оптической плотности (D_{λ}) растворов $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ проводят на приборе при длине волны: $\lambda = \dots\dots\dots$ нм

Результаты измерения D_{λ} занесите в **таблицу 14**

- *Построить график: $D_{\lambda} - C_{\text{МПАВ}}$ - график 3*

График 3. $D_{\lambda} - C_{\text{МПАВ}}$



- *Укажите величину ККМ, определенную графически по излому кривой.*

ККМ =моль/л

Задание 3. Определение ККМ натрий олеата методом титрования с красителем.

Красители: а)....., число капель.....
 б)....., число капель.....

Цвет каждого раствора МПАВ после добавления красителя записать в таблицу 14.

- **Расчет значений ККМ ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$):**

расчетная формула: ККМ =моль/л;

а) по результатам титрования с красителем *Толуидин голубой*

ККМ =моль/л

б) по результатам титрования с красителем *Родамин 6G*

ККМ =моль/л.....

Таблица 14.

Определение оптической плотности растворов натрий олеата

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7
$C_{\text{р-ра,рабоч.}}$, МОЛЬ/Л	0						
D_{λ} , $\lambda=364$ нм							
Цвет: раствор +краситель Толуидин голубой							
Цвет: раствор +краситель Родамин 6G							

Вывод:

1. Значения ККМ натрий олеата, полученные разными методами:

- сталагмометрическим методом: ККМ =моль/л
- фотоэлектроколориметрическим методом: ККМ =моль/л
- методом титрования с красителем Толуидин голубой: ККМ =моль/л
- методом титрования с красителем Родамин 6G: ККМ =моль/л

2. Строение мицелл МПАВ в водных растворах:

- сферической мицеллы
- пластинчатой мицеллы

3. Задача № 3 [6], с. 105.

Дано

Решение

.....
.....
.....

Задача № 5 [6], с. 105.

Дано

Решение

.....
.....
.....

**Лабораторная работа VIII-2
«Определение молярной массы поливинилпирролидона (ПВП)
методом вискозиметрии»**

Дайте ответы на вопросы к допуску для выполнения лабораторной работы VIII-2 [6], с. 85.

1. Запишите определения понятий:

относительная вязкость раствора.....

.....,
укажите связь с динамической вязкостью растворителя.....

удельная вязкость раствора,

укажите связь с относительной вязкостью.....

приведенная вязкость раствора.....,

укажите связь с удельной вязкостью и молярной массой ВМС.....

.....

характеристическая вязкость раствора.....,

укажите связь с приведенной вязкостью и молярной массой ВМС.....

.....

аномальная вязкость.....

.....

2. Приведите уравнения и укажите физический смысл входящих в них величин:

• уравнение Ньютона....., где.....

.....

• уравнение Пуазейля....., где.....

.....

• уравнение Эйнштейна....., где.....

.....

• уравнение Штаудингера....., где.....

- уравнение Марка-Куна-Хаувинка....., где.....

3. Приведите формулы для расчета:

- постоянной вискозиметра К(по уравнению Пуазейля)....., где.....
- относительной вязкости с использованием времени истечения раствора и растворителя.....
- удельной вязкости с использованием времени истечения раствора и растворителя.....

4. Приведите схему вискозиметра Оствальда.

Принцип работы......

5. Дайте ответы на вопросы:

- чем вызвана аномальная вязкость раствора ВМС?.....
- как зависит вязкость дисперсной системы от концентрации взвешенных частиц?.....
- почему рекомендуется заполнять вискозиметр одним и тем же объемом исследуемой жидкости?.....
- почему определение времени истечения исследуемых растворов следует начинать с раствора наименьшей концентрации?.....
- где применяется ПВП с разными значениями молярной массы?.....

Теоретическая часть

При исследовании разбавленных растворов полимеров часто пользуются не абсолютным значением вязкости, а так называемой *относительной вязкостью* раствора, т.е. отношением вязкости раствора полимера (η) к вязкости чистого растворителя (η_0):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Необходимо заметить, что разбавленными растворами называют растворы таких концентраций, при которых молекулы растворенного вещества практически друг с другом не взаимодействуют.

Учитывая огромный размер молекул макромолекул полимера, очевидно, что эта концентрация должна быть очень мала, и она тем меньше, чем больше молярная масса полимера.

Для определения относительной вязкости измеряют время истечения раствора (t) и растворителя (t_0) в одном и том же вискозиметре, считая, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя равны.

Тогда:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

Именно такой подход используется в лабораторной работе VIII-2. Определение времени истечения растворов (t) и растворителя (t_0) проводят при строго фиксированной температуре, так как вязкость зависит от температуры.

При этом следует помнить, что закон Пуазейля справедлив только при ламинарном потоке, для поддержания которого должно соблюдаться определенное соотношение между вязкостью жидкости, радиусом капилляра и скоростью истечения. Рекомендуется подбирать вискозиметры с такими капиллярами, чтобы время истечения в них чистого растворителя составляло не менее 80–120 с.

Удельной вязкостью раствора называется приращение вязкости (вызванное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

т.е. фактически это относительная вязкость, уменьшенная на единицу.

Приведенная вязкость – это отношение удельной вязкости к моляльной концентрации раствора:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{b(X)}$$

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их молярной массой обратил внимание Штаудингер, установивший эмпирическую зависимость:

$$\eta_{уд} = K_{ш} \cdot M(X) \cdot b(X)$$

где $K_{ш}$ – постоянная Штаудингера, характерная для полимеров одного полимергомологического ряда в данном растворителе, $M(X)$ – молярная масса растворенного полимера, $b(X)$ – моляльная концентрация полимера в растворе, моль/кг растворителя.

Из приведенного уравнения следует, что удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации (приведенная вязкость) не зависит от концентрации раствора полимера и пропорциональна его молярной массе.

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{b(X)} = K_{ш} \cdot M(X)$$

Дальнейшие исследования показали, что данное уравнение справедливо для растворов полимеров лишь при отсутствии взаимодействий между макромолекулами, которые при этом имеют короткие и жесткие цепи, способные сохранять палочкообразную форму.

Гибкие длинные молекулярные цепи полимеров обычно свертываются в клубок, что уменьшает сопротивление их движению. Для такого состояния макромолекул константа $K_{ш}$ не является постоянной и $\eta_{пр}$ возрастает (практически линейно) с увеличением концентрации и усилением межмолекулярных взаимодействий ($K_{ш}$ во многих случаях зависит от молярной массы полимера, уменьшаясь с ее увеличением).

Графически зависимость:

$$\frac{\eta_{уд}}{b(X)} = f(b(X))$$

изображается прямой линией с определенным углом наклона ([6], с. 97, рис. 13).

Поэтому правильнее связывать с молярной массой полимера не зависящую от концентрации раствора **характеристическую вязкость $[\eta]$** , так как именно этой величиной оценивается прирост вязкости раствора, вызванный наличием макрочастиц и их вращением:

$$[\eta] = \lim_{b(X) \rightarrow 0} \eta_{пр} = \lim_{b(X) \rightarrow 0} [\eta_{уд} / b(X)] \text{ при } b(X) \rightarrow 0;$$

Уравнение прямой в этом случае можно записать как:

$\eta_{уд} / b(X) = [\eta] + k \cdot b(X)$, где k – тангенс угла, образованного прямой с осью концентраций.

Наиболее широкое распространение для определения молярной массы полимеров получило эмпирическое уравнение Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

где K – постоянная, характерная для растворов полимеров одного полимергомологического ряда в данном растворителе (для водного раствора поливинилпирролидона она равна $1,4 \cdot 10^{-4}$); M – молярная масса полимера, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Величина α характеризует форму макромолекул, связана с гибкостью цепей и изменяется в пределах: $0,5 \leq \alpha \leq 1$. Для поливинилпирролидона α принимается равной 0,7.

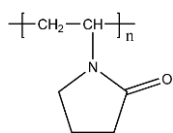
На форму макромолекул в растворе влияет природа растворителя. Как правило, чем лучше полимер растворяется в данной жидкости, тем значительнее он сольватирован, тем слабее взаимодействия между отдельными участками цепи, тем более вытянуты макромолекулы и тем выше вязкость раствора.

В плохом растворителе макромолекулы мало сольватированы и потому образуют более компактные клубки.

Экспериментальная часть

Цель работы.....
.....

Объект исследования:



....., $M(\text{мономера}) = \dots\dots\dots$, $\omega(\text{ПВП}) = \dots\dots\dots$

Оборудование:.....
.....

Методика эксперимента

а) Расчет молярной концентрации $b(X)$ исследуемых растворов.

Расчетная формула:.....
.....

Расчеты:.....
.....
.....
.....
.....

б) приготовление рабочих растворов ПВП (в соответствии с таблицей 16);

в) измерение времени истечения растворов.

Результаты измерений (опыт повторить 2 раза) занести в таблицу 15.

Таблица 15.

**Относительная, удельная и приведенная вязкости
для растворов поливинилпирролидона различной концентрации**

№ п/п	ω , %	$b(x)$ МОЛЬ/КГ	t, c	t_{cp}, c	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр.}$ КГ/МОЛЬ
1	0		а б				
2	0,8		а б				
3	1,6		а б				
4	2,4		а б				
5	3,2		а б				
6	4,0		а б				

Таблица 16.

Приготовление рабочих растворов ПВП

№ _{р-ра}	1	2	3	4	5	6
$V(H_2O)$, мл	20	16	12	8	4	0
$V_{р-ра}$ ПВП, мл	0	4	8	12	16	20

Обработка экспериментальных данных

- Расчет относительной вязкости растворов $\eta_{отн}$:

Расчетная формула:.....

Расчет

.....

.....

- Расчет удельной вязкости растворов $\eta_{уд}$:

Расчетная формула:.....

Расчет

.....

.....

- Расчет приведенной вязкости растворов $\eta_{пр}, \text{кг/моль}$:

Расчетная формула:.....

Расчет

.....

.....

• **График:** $\eta_{\text{прив}} = f(b(X))$:



• *Определение значения характеристической вязкости $[\eta]$ – по графику*
 $[\eta]$, кг/моль =

• *Расчет молярной массы ВМС по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:*

Расчетная формула:.....

Расчет

.....

.....

.....

Вывод

1. Охарактеризовать объект исследования: изучался истинный раствор или дисперсная система? Ньютоновская или неньютоновская жидкость?

.....

.....

$[\eta]$ =кг/моль; $M(\text{ПВП})$ =кг/моль

2. Отметить, как с ростом концентрации раствора ВМС изменяются его относительная и удельная вязкость.

.....

.....

3. Решить задачи [6], с. 101

а) Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

б) Дано

Решение

.....

.....

.....

.....

.....

Домашнее задание для самоподготовки к защите лабораторного модуля

1. Выполнить необходимые расчеты, построить графические зависимости, сделать выводы и решить задачи к ним.
2. Подготовиться к защите лабораторного модуля. Вопросы и задачи к защите модуля VIII: [6], с. 101–107.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОБРАЗЦЫ ВХОДНЫХ ТЕСТ-КОНТРОЛЕЙ

(Ответы на вопросы дайте последовательностью букв).

• Входной тест-контроль № 13 к практическому занятию по ТЕМАМ 3-4.

1. Какие поверхностные явления вызваны снижением поверхностного натяжения на границе раздела двух фаз?

- а) адсорбция; б) абсорбция; в) смачивание; г) адгезия;
д) образование сферических поверхностей; е) укрупнение частиц.

2. Уравнение Шишковского – это:

а) $\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ б) $\sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + A \cdot c)$

в) $\Gamma = K \cdot c^{1/n}$ г) $\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5$

3. Адсорбция газов на твердой поверхности подчиняется уравнению:

а) $\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$; б) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c_{равн.}}{1 + K \cdot c_{равн.}}$; в) $\Gamma = K \cdot P^n$;

г) $\sigma_0 = \sigma - B \ln(1 + A \cdot c)$.

• **Входной тест-контроль № 14 к практическому занятию по ТЕМЕ 6.**

1. Во сколько раз различаются радиусы двух частиц золя r_2/r_1 , если $\bar{\Delta x}_2 = 10 \bar{\Delta x}_1$?

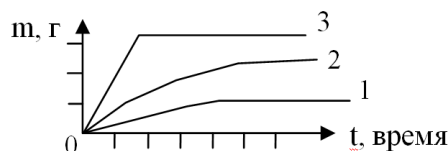
- а) 0,1; б) 0,01; в) 10; г) 100.

2. Имеются суспензии $BaSO_4$ с размерами частиц $\varnothing$:

а) $1 \cdot 10^{-4}$ м;

б) $1 \cdot 10^{-6}$ м;

в) $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-6}$ м.



Найти соответствие между кинетической кривой седиментации и размерами частиц.

3. Чем выше дисперсность золя, тем интенсивность рассеяния света:

- а) больше; б) меньше; в) не зависит от размера частиц.

• **Входной тест-контроль № 15 к практическому занятию по ТЕМАМ 7-8.**

1. ДЭС – это:

- а) потенциалопределяющие ионы + противоионы;
б) потенциалопределяющие ионы + противоионы адсорбционного слоя;
в) противоионы адсорбционного и диффузного слоев.

2. К золю AgJ , полученному в избытке ионов Ag^+ , добавляется электролит. Какие электролиты по мере роста их концентрации могут вызвать перезарядку частиц золя?

- а) $NaCl$; б) $NaNO_3$; в) $Ca(NO_3)_2$; 4) KJ .

3. При каких значениях pH можно разделить фракции двух белков с изоэлектрическими точками $pI_1 = 3,6$ и $pI_2 = 4,8$ методом электрофореза?

- а) $pH = 3,6$; б) $pH = 4,8$; в) $3,6 < pH < 4,8$; г) $pH < 3,6$; д) $pH < 4,8$.

• **Входной тест-контроль № 16 к практическому занятию по ТЕМАМ 10-11.**

1. В какой из приведенных микрогетерогенных систем:

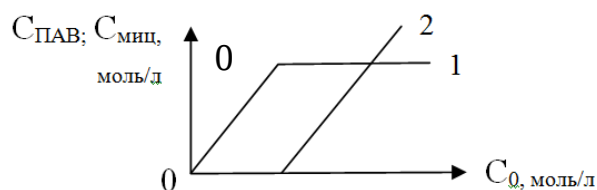
- а) водный раствор ПАВ – воздух; б) водный раствор ПАВ – гептан;
в) водный раствор ПАВ – ртуть.

при увеличении концентрации ПАВ наиболее вероятно самопроизвольное возникновение коллоидной системы? ($T = \text{const}$)

2. Укажите, какая из приведенных кривых отвечает зависимости:

а) мицеллярной концентрации $C_{\text{миц.}} - f(C_0)$;

б) молекулярной концентрации ПАВ $C_{\text{ПАВ}} - f(C_0)$, где C_0 – общая концентрация поверхностно-активного вещества в растворе.



3. Тиксотропия – это:

а) механическое разрушение дисперсных систем;

б) самопроизвольное восстановление разрушенной структуры во времени;

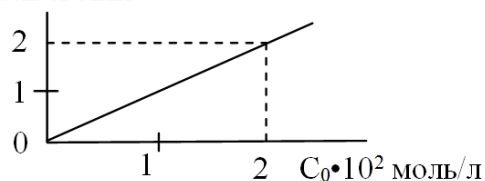
в) а + б;

г) самопроизвольное уменьшение размеров геля (студня) с одновременным выделением из него дисперсионной среды.

ОБРАЗЦЫ ВХОДНЫХ ТЕСТ-КОНТРОЛЕЙ К СЕМИНАРУ ПО ЛАБОРАТОРНОМУ МОДУЛЮ

• Входной тест-контроль к семинару по лабораторному модулю V «Химическая кинетика».

1. На графике представлена зависимость скорости от начальной концентрации реагента. Установите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.



а) 1 мин^{-1} , 1; б) $1 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$, 1;

в) $1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, 1; г) $1 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$, 0.

2. Уравнение Аррениуса $k = A \exp(-E_a / RT)$:

а) зависимость энергии активации от температуры;

б) зависимость константы скорости от энергии активации;

в) зависимость константы скорости от температуры;

г) зависимость числа соударений от температуры.

3. Изучается реакция $A \leftrightarrow B$. Какие вещества будут в реакционной смеси после окончания реакции в отсутствие (1) и при наличии катализатора (2)?

- а) $A_{\text{равн.}}$ и $B_{\text{равн.}}$; В; б) В; В; в) В; $A_{\text{равн.}}$ и $B_{\text{равн.}}$;
г) $A_{\text{равн.}}(1) = A_{\text{равн.}}(2)$, $B_{\text{равн.}}(1) = B_{\text{равн.}}(2)$.

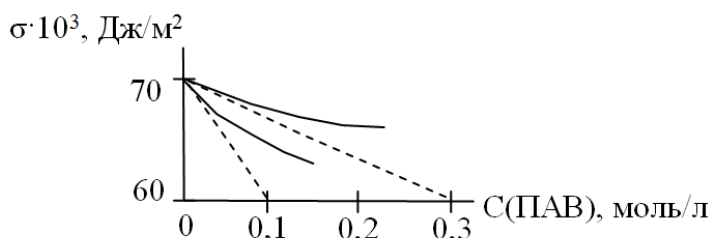
• **Входной тест-контроль к семинару по лабораторному модулю VI «Поверхностные явления. Адсорбция».**

1. Подвижная граница раздела – это:

- а) жидкость – воздух; б) жидкость – жидкость;
в) жидкость – твердое; г) твердое – воздух.

2. Могут ли быть гомологами два ПАВ?

- а) да; б) нет; в) график ответа не дает.



3. Для адсорбции уксусной кислоты из водного раствора следует выбрать твердый адсорбент:

- а) гидрофильный; б) гидрофобный; в) не имеет значения.

• **Входной тест-контроль к семинару по лабораторному модулю VII «Гидрофобные дисперсные системы – золи и эмульсии».**

1. При добавлении электролита к коллоидному раствору наблюдается коагуляция из-за потери:

- а) агрегативной устойчивости; б) седиментационной устойчивости;
в) термодинамической устойчивости.

2. Эмульгаторы прямых эмульсий:

- а) длинноцепочечные ПАВ; б) гидрофобные порошки;
в) гидрофильные порошки; г) растворы неорганических солей.

Привести примеры.

3. Гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза (привести уравнение реакции). Какова формула мицеллы, если при ее образовании в растворе присутствовали ионы FeO^+ , Cl^- ? Какой знак заряда коллоидной частицы? Какие из ионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , CN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} следует отнести к ионам-коагуляторам данного золя?

4. В качестве эмульгатора использовали стеарат кальция $(C_{15}H_{31}COO)_2Ca$. Эмульсия какого типа была получена? Изобразить строение защитного слоя эмульгатора.

Могли бы ионы Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , CN^- , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} вызвать коалесценцию эмульсии? Если «да», то какие ?

• **Входной тест- контроль к семинару по лабораторному модулю VIII**
Лиофильные дисперсные системы- растворы МПАВ и ВМС.

1. Для какого из двух коллоидных ПАВ следует ожидать меньшей величины ККМ:

а) $C_{14}H_{29}OSO_3Na$; б) $C_{16}H_{33}OSO_3Na$.

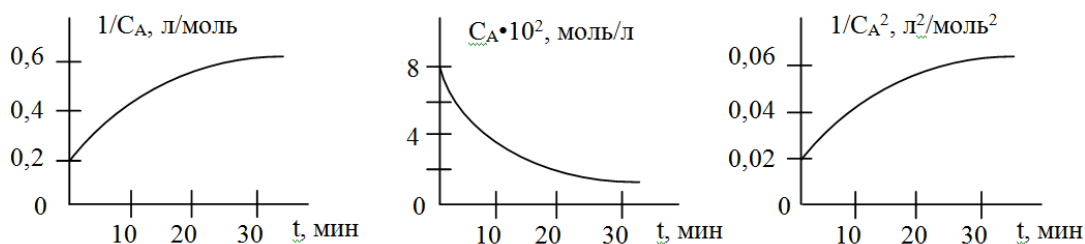
2. Выберите раствор ВМС наибольшей вязкости, если время истечения через капилляр составляло в мин: 3; 7; 15; 1; 18?

3. Определить молярную концентрацию мономера поливинилпирролидона ($M_{\text{мономер}} = 111 \text{ г/моль}$), если в 100 г воды растворено 4,5 г ПВП.

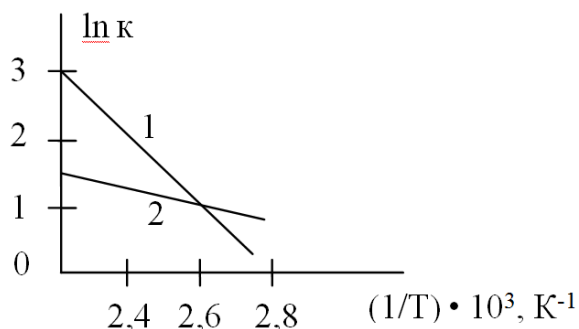
ОБРАЗЦЫ ТЕСТ-КОНТРОЛЕЙ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНОГО МОДУЛЯ

• **Тест-контроль к защите лабораторного модуля V «Химическая кинетика».**

1. Какой порядок реакции по веществу А? Рассчитайте концентрацию исходного вещества при $t=30$ мин. Как изменяется скорость с глубиной реакции?



2. Во сколько раз различаются энергии активации 1-й и 2-й реакции? Рассчитайте энергии активации данных реакций.



3. $A+B \rightleftharpoons 2C+D$. Нарисуйте схематически кинетические кривые изменения концентраций веществ А и С.

Что изменится, если реакцию проводить в присутствии катализатора?

• **Тест-контроль к защите лабораторного модуля VI «Поверхностные явления. Адсорбция».**

1. Уравнения адсорбции, области их применения.
2. Выбор твердого адсорбента при адсорбции ПАВ из водных растворов. Коэффициент гидрофильности. Как предотвратить отсыревание порошков и таблеток?
3. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно 72,75 мДж/м². Представить графическую зависимость, отвечающую условию: $-d\sigma / dT = 0,18$ мДж/м² К.

• **Тест-контроль к защите лабораторного модуля VII «Гидрофобные дисперсные системы – золи и эмульсии».**

1. Термодинамическая неустойчивость золь и эмульсий; причины, её обуславливающие.
2. Эмульгаторы, требования, предъявляемые к эмульгаторам прямых и обратных эмульсий.
3. Пороги коагуляции для золь AgI оказались равными (ммоль/л):
 $\gamma(KCl) = 256,0$; $\gamma(Ba(NO_3)_2) = 6,0$; $\gamma(Al(NO_3)_3) = 0,067$; $\gamma(K_2SO_4) = 260,0$;
 $\gamma(Sr(NO_3)_2) = 7,0$.

Как заряжена коллоидная частица данного золь? Вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов. Применимо ли правило $\gamma \approx 1 / Z^6$?

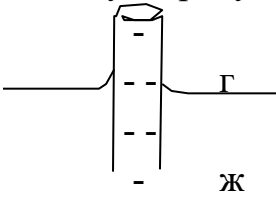
• **Тест-контроль к защите лабораторного модуля VIII «Лиофильные дисперсные системы- растворы МПАВ и ВМС».**

1. Адсорбция МПАВ на границе раздела вода-воздух. Вид изотермы поверхностного натяжения, изотермы адсорбции. Уравнения, описывающие эти изотермы. Расчет посадочной площадки молекулы МПАВ.
2. Закон Ньютона. Кривые течения для ньютоновской и неньютоновской жидкости.
3. При каких условиях время истечения жидкости и вязкость раствора пропорциональны?

ОБРАЗЦЫ БИЛЕТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ МОДУЛЕЙ V-VIII [6], с. 33; 54; 80; 106

ОБРАЗЦЫ БИЛЕТОВ К КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ №№ 5, 6

• Образец билета к контрольной работе № 5 «Поверхностные явления. Адсорбция. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем».

Задание	N _{баллов} max
Ответы на задания 1-4 дайте последовательностью букв 1. Какие из перечисленных ниже систем соответствуют рисунку? а) Стекланный капилляр в воде б) Стекланный капилляр в гептане в) Полиэтиленовый капилляр в воде г) Полиэтиленовый капилляр в гептане 	0,5
2. Адсорбция газов на твердой поверхности подчиняется уравнению: а) $\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$; б) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c_{равн.}}{1 + K \cdot c_{равн.}}$; в) $\Gamma = K \cdot P^n$; г) $\sigma_0 = \sigma - B \ln(1+A \cdot c)$.	0,5
3. Как соотносятся значения осмотического давления (π_1 / π_2) для двух дисперсных систем с одинаковой массовой концентрацией, но разными размерами частиц ($r_2 = 10 r_1$)? а) 10; б) 0,1; в) 100; г) 1000.	0,5
4. Как изменится интенсивность рассеянного света золев сульфида мышьяка, если частичная концентрация возрастет в 5 раз? а) 5; б) 25; в) 125; г) 0,2.	0,5
5. Определите площадь, приходящуюся на одну молекулу анилина $C_6H_5NH_2$, и толщину мономолекулярного слоя на границе его с воздухом, если предельная адсорбция Γ_{∞} равна $6,0 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², плотность анилина $\rho = 1,02$ г/см³.	3
6. Какова удельная поверхность порошка, состоящего из двух фракций с $\Omega_{уд,1} = 1 \cdot 10^3$ м²/кг (20%) и $\Omega_{уд,2} = 35 \cdot 10^3$ м²/кг (80%)?	3

7. Поверхностное натяжение (σ) водного раствора валериановой кислоты различных молярных концентраций (C) при 18°C подчиняется экспериментальному уравнению: $\sigma_0 - \sigma = 29,8 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,64 C)$, где σ_0 – поверхностное натяжение воды. Применив уравнение адсорбции Гиббса, вычислите адсорбцию валериановой кислоты, если $C = 0,01$ моль/л. Каким будет значение Γ при $C \rightarrow \infty$?	4
8. Ниже приведены результаты измерения среднеквадратичного сдвига частиц суспензии гуммигута в воде, полученные Перреном: время сдвига, с 30; 60; 90; 120 сдвиг, мкм 7,09; 10,65; 11,31; 12,00 На основании этих результатов вычислите среднее значение числа Авогадро. Радиус частиц составлял 0,212 мкм, температура опыта 290 К, вязкость дисперсионной среды $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с	4
9. Определите энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение капле жидкости составляет $71,96$ мДж/м ² , а дисперсность частиц 60 мкм ⁻¹ . Плотность воды принять равной $0,997$ г/см ³ .	6
10. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение констант уравнения графическим методом. Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Определение констант уравнения графическим методом.	3

Баллы: зачет 8–10; удовл. 11–16; хор. 17–21; отл. 22–25.

• Образец билета к контрольной работе № 6 «Дисперсные системы».

Задание	№ баллов max
Ответы на задания 1-4 дайте последовательностью букв 1. Как соотносятся значения электроосмотической скорости переноса дисперсионной среды 2-х образцов порошка Al_2O_3, если: $\xi_1 / \xi_2 = 10$; $\eta_1 / \eta_2 = 0,5$; $\varepsilon_1 / \varepsilon_2 = 5$. а) 2,5; б) 10; в) 25; г) 4.	0,5
2. Расположите в ряд электролиты по возрастанию их коагулирующей способности по отношению к золю As_2S_3 с отрицательно заряженными частицами 1) $Ca(NO_3)_2$; 3) $Al(NO_3)_3$; 5) $Ba(NO_3)_2$; 2) $NaNO_3$; 4) $LiNO_3$; 6) $RbNO_3$.	0,5
3. Из приведенных ниже ПАВ выберите катионные: 1) $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_3SO_3Na$; 2) $[C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$; 3) $C_{13}H_{27}NH_2$; 4) $[C_{17}H_{35}C_5H_5N]Cl$; 5) $[C_{10}H_{21}N(CH_3)_3]Cl$.	0,5
4. Набухание целлюлозы в воде с ростом температуры уменьшается, а желатина увеличивается, потому что: а) скорость набухания целлюлозы уменьшается, а желатина увеличивается; б) константа скорости набухания целлюлозы уменьшается, константа скорости набухания желатина увеличивается; в) $\Delta H_{\text{сольв. целл.}} < 0$, $\Delta H_{\text{сольв. желат.}} > 0$.	0,5
5. Пороги коагуляции электролитов для золя AgI оказались равными (ммоль/л): $\gamma(KCl) = 256$; $\gamma(Ba(NO_3)_2) = 6,0$; $\gamma(Al(NO_3)_3) = 0,067$; $\gamma(KNO_3) = 260,0$; $\gamma(Sr(NO)_2) = 7,0$. Как заряжена коллоидная частица золя? Вычислите коагулирующую способность каждого из электролитов.	3
6. Определите молярную массу этилцеллюлозы в толуоле, используя данные вискозиметрического метода: Концентрация полимера в растворе C_m, кг /м³ 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 Приведенная вязкость $\eta_{уд} / C_m$ 0,163; 0,192; 0,210; 0,240; 0,263 Константы: $K = 11,8 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,666$.	3

7. Как изменится величина порога коагуляции, если для коагуляции 10 мл золя AgI (получен при избытке KI) вместо 1,5 мл раствора KNO ₃ , C = 1 моль/л, взять 0,5 мл раствора Ca(NO ₃) ₂ , C = 0,1 моль/л или 0,2 мл Al(NO ₃) ₃ , C = 0,01 моль/л. Выполняется ли правило $\gamma \approx 1/z^6$?	4																		
8. Построить кривую кинетики набухания натурального каучука в этиловом спирте и определить графическим способом константу скорости набухания K, используя следующие экспериментальные данные: время набухания τ , час : <table border="1"><tr><td>1</td><td>4</td><td>8</td><td>12</td><td>20</td><td>28</td><td>32</td><td>40</td><td>48</td></tr></table> количество поглощенной жидкости Q $_{\tau}$, % : <table border="1"><tr><td>9,0</td><td>34,0</td><td>36,0</td><td>71,0</td><td>87,5</td><td>94,0</td><td>99,5</td><td>100</td><td>100</td></tr></table>	1	4	8	12	20	28	32	40	48	9,0	34,0	36,0	71,0	87,5	94,0	99,5	100	100	4
1	4	8	12	20	28	32	40	48											
9,0	34,0	36,0	71,0	87,5	94,0	99,5	100	100											
9. Определите изменение мицеллярной массы сульфанола в его водном растворе при изменении кислотности среды, используя экспериментальные данные метода светорассеяния. Концентрация раствора C _м , кг/м ³ 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 Величина H•C _м /τ•10 ⁵ при: а) pH = 1,8 0,96; 1,04; 1,12; 1,25; 1,32 б) pH = 6,8 0,74; 0,83; 0,92; 1,04; 1,18 в) pH = 11,8 0,62; 0,71; 0,82; 0,97; 1,08	6																		
10. Различные классы дисперсных систем. Методы получения аэрозолей, суспензий, порошков. Седиментационная устойчивость суспензий, механизм их стабилизации. Разрушение аэрозолей.	3																		

Баллы: зачет 8–10; удовл. 11–16; хор. 17–21; отл. 22–25.

ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО ТЕСТИРОВАНИЯ

1. В неполярном растворителе при увеличении молярной массы ПАВ – гомолога критическая концентрация мицеллообразования:

а) увеличивается; б) снижается; в) не изменяется.

.....

2. КKM в водном растворе Na – олеата при добавлении к нему MgCl₂:

а) уменьшается; б) увеличивается; в) не изменяется

.....

3. Выберите вещество – солубилизат для водного раствора коллоидного ПАВ:

а) вода; б) гептанол; в) этанол; г) щавелевая кислота.

.....

4. Какова степень набухания каучука, если его масса за 3,5 часа увеличилась в 3,5 раза?
5. Степень ограниченного набухания желатина в воде равна 5. Как изменился его объём?
6. Рассчитать молярную массу полимера глобулярной формы, если константа гомологического ряда $K = 3 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,5$ а характеристическая вязкость равна 0,6 кг/моль.....
7. pI альбумина равно 4,55. Какой заряд и форму имеет макромолекула белка при $pH = 7,0$?.....
8. pI полиэлектролита равно 8,3. Какой заряд и форму имеют его макромолекулы при $pH = 6,5$?.....
9. Мутность водного раствора полиамфолита при $pH = pI$:
- а) максимальная; б) минимальная; в) не зависит от pH .
.....
10. Вязкость водного раствора белка и форма макромолекул при $pI = 5,7$:
- а) максимальная, линейная; б) минимальная, линейная;
в) максимальная, глобулярная; г) минимальная, глобулярная.
.....
11. К двум одинаковым порциям раствора желатина с $pH=pI=4,7$ добавили небольшие количества HCl . Время истечения через капилляр составило: $t_1=69c$; $t_2=83c$; $t(H_2O)=46 c$.
Соотношение pH для данных растворов:
- а) $pH_1 < pH_2$; б) $pH_1 = pH_2$; в) $pH_1 > pH_2$.
.....
12. Какие из следующих веществ могут быть эмульгаторами для системы толуол – вода:
- а) кальция хлорид; б) натрия стеарат; в) глюкоза;
д) желчь; е) кальция олеат?
.....
13. Осмотическое давление раствора гемоглобина ($C_m = 26$ г/л, $pH=pI$, $\rho=1$ г/мл) равно осмотическому давлению раствора хлорида натрия ($C_m = 0,0117$ г/л, $\rho= 1$ г/мл) при $25^\circ C$. Рассчитайте молярную массу белка.
14. Какие из нижеуказанных факторов при действии на растворы белков:
- а) способствуют высаливанию:

б) вызывают денатурацию:

.....

в) ускоряют структурообразование:.....

.....

1) добавление гуанидина; **2)** добавление нитрата свинца; **3)** добавление спирта; **4)** понижение температуры; **5)** добавление сульфата аммония; **6)** изоэлектрическое значение рН.

15. Какова площадь поперечного сечения молекулы стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, если 0,0001 г ее образует на поверхности воды мономолекулярный слой площадью 470 см^2 ?

.....

.....

16. Какова удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) катализатора, 1 г которого адсорбирует 95 мл азота при нормальных условиях? Площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы N_2 равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

.....

.....

17. Порог коагуляции гидрозоля гидроксида алюминия нитратом калия составляет 60 ммоль/л. Оцените порог коагуляции этого золя калий гексацианоферратом (III) при условии, что поверхность дисперсной фазы несет положительный заряд.

.....

.....

18. Лекарственный препарат представляет собой обратную эмульсию. Он предназначен для:

а) наружного применения; **б)** приема внутрь; **в)** не годен к употреблению

.....

19. Какие из нижеперечисленных веществ могут быть пенообразователями в системе вода-воздух:

а) желатин; **б)** хлорид натрия; **в)** пальмитат натрия; **г)** серная кислота;
д) бензол; **е)** желчь; **ж)** сахароза; **з)** этиловый спирт?

.....

.....

20. При охлаждении 5% раствора желатина от 45°C до 10°C через некоторое время наблюдается увеличение вязкости раствора и потеря его текучести. Данное явление называется:

а) высаливание; **б)** денатурация; **в)** коацервация;
г) структурообразование; **д)** синерезис.

.....

Учебное издание

Под редакцией
д.ф.н., проф. КРАСНЮКА И.И. (мл.)

РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Часть 2

2-е издание, исправленное

Директор Издательства *Г.В. Кондрашов*
Дизайн обложки *Н.М. Привезенцевой*

Подписано в печать 24.08.20. Формат 60 × 84/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Тираж 100 экз. Заказ № 170730-2а.

Издается в авторской редакции
на основе материалов и иллюстраций, предоставленных авторами.

Отпечатано с готового макета в типографии
Издательства Сеченовского Университета.
г. Москва, Зубовский бульвар, д. 37, стр. 2.
Тел.: +7(499) 766-44-28

Официальный сайт: www.sechenov.ru