

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ  
ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

**Б1.В.07 Физическая и коллоидная химия**

**Направление подготовки:** 36.03.01 «Ветеринарно-санитарная экспертиза»

**Профиль подготовки:** Ветеринарно-санитарная экспертиза

**Форма обучения:** очная

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. Конспект лекций</b>	<b>3</b>
1.1 Лекция № 1 Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных газов	3
1.2 Лекция № 2 Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных растворов. Буферные растворы	5
1.3 Лекция № 3 Основы термохимии и термодинамики химических процессов	11
1.4 Лекция № 4 Химическая кинетика	12
1.5 Лекция № 5 Катализ	14
1.6 Лекция № 6 Фотохимия	16
1.7 Лекция № 7 Электропроводность растворов электролитов	17
1.8 Лекция № 8 Электрохимия	20
1.9 Лекция № 9 Поверхностные явления: адсорбция, адгезия, поверхностное натяжение	25
1.10 Лекция № 10 Дисперсные системы. Лиофобные золи (коллоидные растворы): строение, свойства, получение	28
1.11 Лекция № 11 Устойчивость и коагуляция коллоидно-дисперсных систем	31
1.12 Лекция № 12 Лиофильные золи: растворы высокомолекулярных соединений. Гели. Студни	32
1.13 Лекция № 13 Микрогетерогенные системы: эмульсии, аэрозоли, пены, порошки, суспензии, пасты	34
<b>2. Методические указания по выполнению лабораторных работ</b>	<b>42</b>
2.1 Лабораторная работа № ЛР-1 Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных газов	42
2.2 Лабораторная работа № ЛР-2 Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных растворов. Буферные растворы	44
2.3 Лабораторная работа № ЛР-3 Основы термохимии и термодинамики химических процессов	47
2.4 Лабораторная работа № ЛР-4 Химическая кинетика	48
2.5 Лабораторная работа № ЛР-5 Катализ	49
2.6 Лабораторная работа № ЛР-6 Фотохимия	50
2.7 Лабораторная работа № ЛР-7 Электропроводность растворов электролитов	50
2.8 Лабораторная работа № ЛР-8 Электрохимия	51
2.9 Лабораторная работа № ЛР-9 Поверхностные явления: адсорбция, адгезия, поверхностное натяжение	52
2.10 Лабораторная работа № ЛР-10 Дисперсные системы. Лиофобные золи (коллоидные растворы): строение, свойства, получение	54
2.11 Лабораторная работа № ЛР-11 Устойчивость и коагуляция коллоидно-дисперсных систем	55
2.12 Лабораторная работа № ЛР-12 Лиофильные золи: растворы высокомолекулярных соединений. Гели. Студни	56
2.13 Лабораторная работа № ЛР-13 Микрогетерогенные системы: эмульсии, аэрозоли, пены, порошки, суспензии, пасты	57

# 1. КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

## 1.1 Лекция № 1 (2 часа)

**Тема:** Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных газов

### 1.1.1 Вопросы лекции:

1. Общая характеристика газообразного состояния вещества.
2. Газовые законы.
3. Газовые смеси. Закон Дальтона.

### 1.1.2 Краткое содержание вопросов

#### 1. Общая характеристика газообразного состояния вещества.

Вещество в газообразном состоянии обладает способностью беспрепятственно расширяться и стремиться занять весь предоставленный ему объем. Молекулы газа находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому силы взаимодействия между ними очень слабые (силы Когезии). При столкновении молекулы друг с другом, каждая молекула попадает в силовое поле притяжения другой молекулы и между ними возникает когезионное взаимодействие. Но из-за больших скоростей молекулы не могут длительное время находиться друг около друга, и разлетаются до следующего соударения с другими молекулами. Поэтому газы путем диффузии могут равномерно распространяться по всему объему (текучесть газов). Чем выше давление, тем больше соударений. В силу хаотического движения молекул газа концентрация их в любой части пространства одинакова. Движение их идет прямолинейно. Молекулы соударяются не только с другими молекулами, но и со стенкой сосуда, в котором находится газ. Результатом удара молекул о стенки сосуда является сила, непрерывно действующая на стенку. Эта сила называется давлением газа. По-сравнению с объемом, занимаемым газом, объем пространства очень мал. При конденсации газа в жидкость, объем газа уменьшается в 1000 раз.

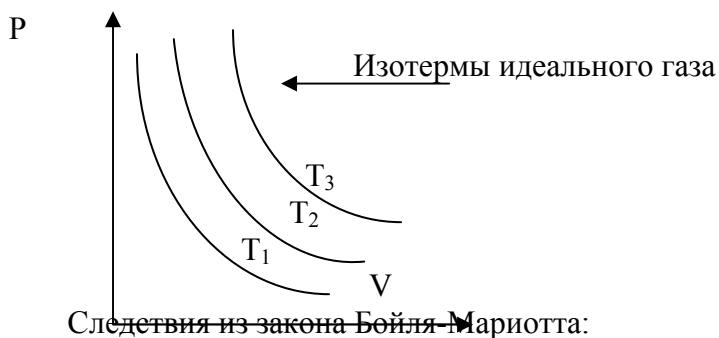
#### 2. Газовые законы

Наиболее важными величинами в определении физического состояния газа являются давление, температура и объем. Они связаны между собой в определенной зависимости через газовые законы. Газы, которые подчиняются газовым законам, называются идеальными газами (это такие газы, у которых можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и собственным объемом его молекул). Идеальный газ – это теоретическая модель газообразного состояния, которая основана на следующих допущениях: частицы газа представляют собой материальные точки, частицы газа друг с другом не взаимодействуют.

#### Закон Бойля-Мариотта

*При постоянной температуре, объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым находится газ.*

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{const} \quad \text{или} \quad P_1/P_2 = V_2/V_1$$



- плотность газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа:  $\rho_1/\rho_2 = p_1/p_2$

- давление газа при данной температуре прямо пропорционально его концентрации:  $p_1/p_2 = c_1/c_2$

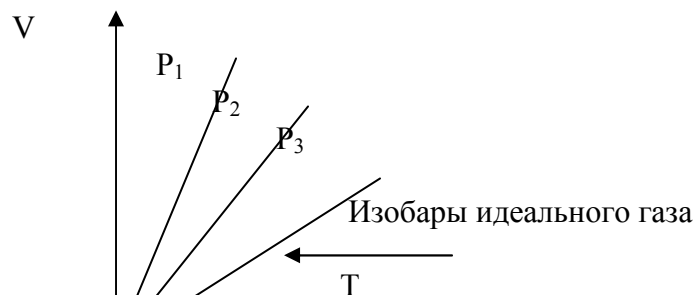
### **Закон Гей-Люссака**

*При постоянном давлении изменение температуры на  $1^\circ\text{C}$  изменяет объем данного количества газа на  $1/273$  часть от того объема, который газ занимал при  $0^\circ\text{C}$*

$$V_t = V_0 + 1/273 V_0 t$$

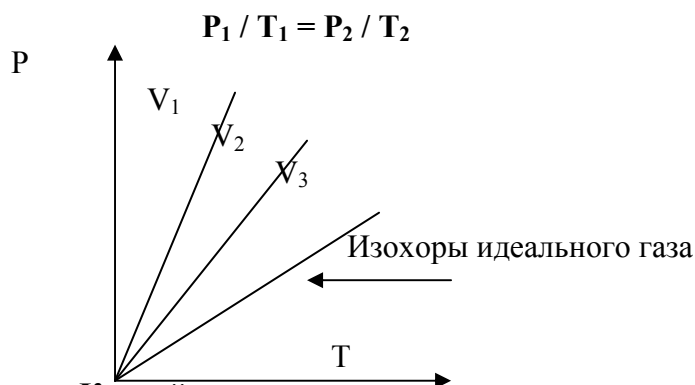
*При постоянном давлении объемы данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам*

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$



### **Закон Шарля**

*При постоянном объеме давление данного количества газа прямо пропорционально абсолютным температурам*



### **Уравнение Менделеева-Клапейрона**

Вывод данного уравнения основан на объединении законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака

$$pV = \nu RT$$

Для газов, существующих в природе реально (реальные газы), характерны некоторые отступления от газовых законов. Реальный газ отличается от идеального существованием взаимодействия между частицами. У них число ударов о стенку сосуда больше, чем число ударов, вычисленное для идеальных газов.

Отклонение от закона Бойля-Мариотта: при постоянной температуре произведение  $pV$  не является величиной постоянной.

Отклонение от закона Гей-Люссака: для реальных газов коэффициент термического расширения  $\neq 1/273$ .

Отклонение от закона Авогадро: объем 1 моля реального газа при н. у. не равен 22,4 л.

Отклонение от уравнения Менделеева-Клапейрона: не описываются этим уравнением. Поэтому Ван-дер-Ваальс ввел поправку

$$(V - b) (p + a / V^2) = RT$$

**b** – несжимаемый объем

**a** – величина, постоянная для данного газа.

### 3. Газовые смеси

в газовых смесях каждый газ ведет себя независимо от свойств остальных газов. Газовые смеси подчиняются **закону парциальных давлений (закон Дальтона)**:

*Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений.*

**Парциальное давление** – это давление, которое оказал бы данный газ, входящий в состав смеси, если он один будет занимать объем всей смеси.

$$P_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Для определения парциального давления можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона

$$p_{\text{общ}} V_{\text{общ}} = RT \cdot \sum \nu \quad (1)$$

$$p_1 V_{\text{общ}} = \nu_1 RT \quad (2)$$

Разделим первое уравнение на второе:

$$p_1 = \frac{\nu_1}{\sum \nu} P_{\text{общ}}$$

Таким образом, парциальное давление газа равно его молярной доле смеси, умноженной на общее давление смеси.

Данный закон применим к идеальным газам. Реальные газы обнаруживают отклонения.

## 1. 2 Лекция №2 (2 часа).

**Тема:** «Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных растворов. Буферные растворы»

### 1.2.1 Вопросы лекции:

1. Характеристика растворов. Идеальные и реальные растворы.
  2. Свойства идеальных растворов.
  3. Свойства реальных растворов. Предельный закон Дебая-Гюккеля
  4. Буферные растворы и их значение.
1. Характеристика растворов. Идеальные и реальные растворы.

**Растворы** – это термодинамически устойчивые гомогенные системы, переменного состава, состоящие не менее чем из двух компонентов. Гомогенность обеспечивается равномерным распределением каждого компонента в массе другого в виде молекул, атомов и ионов. Переменность состава означает, что состав раствора может непрерывно изменяться в определенных пределах.

По своей внутренней структуре растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями. Как механические смеси, так и любой объем раствора имеет тот же состав, что и остальная масса. Выделение или поглощение теплоты при образовании растворов указывает на их сходство с химическими соединениями. От химических соединений растворы отличаются непостоянством состава,

отсутствием кратных отношений, характером и величиной энергии связи. Так, химические соединения образуются за счет ковалентной связи, а растворы – за счет слабых межмолекулярных сил.

В соответствии с термодинамическими свойствами растворы подразделяют на идеальные и реальные. В отличие от идеальных газов идеальные растворы существуют. *Идеальные растворы* – это растворы, в которых силы взаимодействия между молекулами разного вида равны силам взаимодействия между молекулами одного вида. С термодинамической точки зрения идеальный раствор определяется как раствор, обладающий при постоянных значениях давления и температуры следующими термодинамическими свойствами:

- 1) образование идеального раствора происходит без изменения объема;
- 2) тепловой эффект процесса образования идеального раствора равен нулю;
- 3) в процессе образования идеального раствора энтропия увеличивается, энергия Гиббса уменьшается.

4) эти растворы образуются из веществ, молекулы которых сходны по полярности, по строению, химическому составу (смесь бензола и толуола).

Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из перечисленных выше условий, называют неидеальными, или *реальными*.

В зависимости от того, электронейтральными или заряженными частицами являются компоненты растворов, их подразделяют на молекулярные (растворы неэлектролитов) и ионные (растворы электролитов).

## 2. Свойства идеальных растворов.

*Свойства растворов неэлектролитов*

**- Давление насыщенного пара растворителя над раствором**

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе*

$$\Delta p = p_0 \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

$v_1$  – число молей растворенного вещества;

$v_2$  – число молей растворителя

*Понижение давления пара прямо пропорционально концентрации раствора*

Данный закон применим для сильно разбавленных растворов неэлектролитов, у которых  $v_2 \gg v_1$ . Поэтому  $v_1$  в знаменателе можно пренебречь. Тогда:

$$\Delta p = p_0 \frac{v_1}{v_2} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_1}{v_2}$$

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором используется для определения молярной массы растворенного вещества:

$$M_1 = \frac{p_0 m_1 M_2}{\Delta p m_2}$$

**- температура замерзания растворов** – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами этой жидкости.

Разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора называется *понижением температуры замерзания раствора*

$$T_3^0 - T_3 = \Delta T_3$$

Понижение температуры замерзания зависит от концентрации раствора и подчиняется **второму закону Рауля**:

*Понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально молярной концентрации раствора*

$$\Delta T_3 = E_3 b$$

$E_3$  – криоскопическая постоянная (для воды = 1,86 град · г / моль)

Способность растворенных веществ понижать температуру замерзания используется для различных целей. Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры замерзания, называется **криоскопией**.

- **температура кипения раствора** – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению.

Разность этих величин называется *повышением температуры кипения растворов*:

$$T_k - T_k^0 = \Delta T_k$$

Повышение температуры кипения также зависит от концентрации раствора и подчиняется **второму закону Рауля**:

*Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его молярной концентрации раствора*

$$\Delta T_k = E_k b$$

$E_k$  – эбуллиоскопическая постоянная (для воды = 0,52 град · г / моль)

Метод исследования, основанный на измерении повышения температуры кипения, называется **эбуллиоскопией**.

- **диффузия** – это самопроизвольный процесс распределения молекул, атомов, ионов, коллоидных мицелл вследствие их беспорядочного теплового движения в газах, жидкостях и твердых веществах, приводящий к установлению равномерной концентрации по всему объему.

Диффузия подчиняется двум законам, выведенным немецким ученым А. Фиком (1855). Первый закон устанавливает пропорциональность диффузного потока градиенту их концентрации. Второй закон описывает изменение концентрации, обусловленное диффузией.

$$m = - D S \frac{\Delta C}{\Delta x} t$$

$D$  – коэффициент диффузии, равный количеству вещества, диффундирующего за единицу времени через 1 см<sup>2</sup> поверхности раздела при градиенте концентрации, равном 1;  $\Delta C / \Delta x$  – градиент концентрации в направлении переноса (знак минус означает, что перемещение вещества приводит к убыли концентрации).

А. Эйнштейн и М. Смолуховский (1906) для определения коэффициента диффузии вывели следующее уравнение

$$D = \frac{RT}{N_0 6 \pi \eta r}$$

$N_0$  – число Авогадро;  $r$  – радиус диффундирующих частиц.

- **осмос и осмотическое давление**

**Осмос** – это односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, отделяющего раствор от чистого растворителя или раствора с меньшей концентрацией. Осмос продолжается до тех пор, концентрация растворенного вещества по обе стороны перегородки не станет одинаковой. То давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной называется **осмотическим давлением**.

Существуют 3 метода определения осмотического давления:

1) *осмометрические методы*, где применяются специальные приборы – осмометры;

2) *плазмолитические методы*. При использовании этих методов осмотическое давление раствор сравнивается с осмотическим давлением изолированных живых клеток

животного или растений. Растворы с более низким осмотическим давлением (**гипотонические**), чем в клетках, по-иному оказывают осмотическое действие – растворитель через мембрану проникает внутрь клетки, ее объем увеличивается, мембрана разрывается и содержимое выходит в среду. Если клетки представлены эритроцитами, происходит **гемолиз** – гемоглобин выходит в раствор.

Растворы с осмотическим давлением, равным осмотическому давлению клеток, не производят изменения объема клеток. Их называют **изотоническими**.

3) *криоскопические или эбуллиоскопические методы. Закон Бойля-Мариотта: при одной и той же температуре осмотическое давление различных растворов прямо пропорционально их концентрации.*

$$\pi_1 / c_1 = \pi_2 / c_2$$

*Закон Гей-Люссака: при одной и той же молярной концентрации осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре.*

$$p_1 / p_2 = T_1 / T_2$$

*Закон Авогадро: растворы разных веществ одинаковой молярной концентрации при одинаковой температуре имеют одно и то же осмотическое давление.*

*Единый закон Вант-Гоффа: осмотическое давление раствора равно тому газовому давлению, которое было бы, если бы растворенное вещество находилось в газообразном состоянии и занимало бы объем раствора при той же температуре.*

$$\pi = cRT$$

### 3. Свойства реальных растворов. Предельный закон Дебая-Гюккеля

Перечисленные выше законы Вант-Гоффа и Рауля справедливы только для идеальных растворов, т.е. таких, в которых нет химического взаимодействия между компонентами раствора, а также диссоциации или ассоциации растворенного вещества. Опыт показал, что у растворов электролитов более высокое осмотическое давление, они кипят при более высокой температуре и замерзают при более низкой температуре.

Исходя из этого, Вант-Гофф для растворов электролитов внес поправку, получившую название *коэффициента Вант-Гоффа* или *изотонического коэффициента* (i):

$$\Delta p = i p_0 \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad \Delta T_3 = \frac{i E_3 1000 m_1}{M_1 m_2}$$

$$\pi = i cRT \quad \Delta T_k = \frac{i E_k 1000 m_1}{M_1 m_2}$$

Смысл этого коэффициента стал ясен после введения теории электролитической диссоциации С. Аррениусом. Основные положения:

1. Электролиты обладают способностью при растворении диссоциировать на противоположно заряженные частицы – ионы, за счет которых увеличивается число частиц, влияющее на осмотическое давление, температуру замерзания и кипения.

2. Электролиты при растворении диссоциируют на ионы не полностью. Число частиц, распавшихся на ионы характеризуется степенью диссоциации ( $\alpha$ ). Она связана с изотоническим коэффициентом следующим соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$n$  – число ионов, на которые распадается молекула электролита

Причину отклонения растворов электролитов от законов объясняют Дебай и Гюккель, которые в 1923 году создали **теорию сильных электролитов (предельный**



**закон Дебая-Гюккеля – ПЗДГ).** Согласно этой теории в растворах сильных электролитов между ионами возникает сила электростатического взаимодействия и вокруг каждого иона группируется избыток ионов противоположного знака, который образует вокруг него *ионную атмосферу*. Этот ион является центральным и одновременно он может входить в состав одной или нескольких ионных атмосфер других ионов. Все это образует очень сложное взаимодействие между ионами, которое влияет на ряд свойств растворов электролитов. Ионная атмосфера имеет заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона.

Плотность ионной атмосферы зависит: 1) от концентрации раствора. Чем разбавленнее раствор, тем меньше ее плотность; 2) от температуры. С повышением температуры плотность ионной атмосферы уменьшается за счет увеличения кинетической энергии ионов.

Ионная атмосфера вокруг каждого иона ограничивает свободу движения иона, т.е. уменьшает скорость его перемещения. Сила электростатического взаимодействия между ионами тем больше, чем меньше расстояние между ними, т.е. чем больше концентрация, и, в свою очередь, тем больше происходит отклонение от законов.

Для характеристики поведения реальных систем Льюисом было введено понятие *активности иона* ( $a_i$ ), которое является функцией его концентрации в растворе и отличается от концентрации на множитель, который называется *коэффициентом активности*.

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (c_i = c \cdot n_i)$$

$f_i$  – коэффициент активности;  $c_i$  – концентрация иона;  $c$  – концентрация раствора;  $n_i$  – количество данного иона.

Расчет коэффициента активности иона можно произвести исходя из его заряда и ионной силы раствора:

$$\lg f_i = - A z_i^2 \sqrt{I}$$

$A$  – константа, которая зависит от диэлектрической проницаемости и от температуры (для водных растворов = 0,51);  $I$  – ионная сила раствора.

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

Из ПЗДГ следует **правило постоянства ионной силы**

*Во всех разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициент активности сильного электролита одинаков независимо от природы электролита.*

4. Буферные растворы и их значение.

Большинство жидкостей (клеточный сок, слюна) имеют нейтральную или близко нейтральную реакцию. Причем, все жидкости, особенно кровь, почти не изменяют pH при добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи.

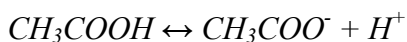
Свойство системы противодействовать изменению pH при добавлении кислоты или щелочи, а также при небольшом разбавлении называется **буферным действием**.

Растворы, которые обладают буферным действием, называются **буферными растворами**.

Виды буферных растворов:

- *ацетатный буферный раствор* – смесь уксусной кислоты и ацетата натрия;
- *аммонийный буферный раствор* – смесь гидроксида аммония и хлорида аммония;
- *карбонатный буферный раствор* – смесь угольной кислоты и гидрокарбоната натрия;
- *фосфатный буферный раствор* – смесь гидроортофосфата натрия и дигидроортофосфата натрия.

Возьмем ацетатный буфер.

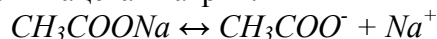


$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Выразим  $[H^+]$

$$[H^+] = K_d \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Добавим в эту кислоту соль – ацетат натрия:



При добавлении соли в кислоту равновесие смещается в сторону образования недиссоциированных молекул уксусной кислоты. При этом степень диссоциации ее уменьшается. Тогда,

$$[H^+] = K_d \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}] \cdot \alpha}$$

или

$$[H^+] = K_d \frac{[\text{кислота}] V_{\text{кислоты}}}{[\text{соль}] \cdot V_{\text{соли}}}$$

Прологарифмируем

$$\lg [H^+] = \lg K_d + \lg [\text{кислота}] - \lg [\text{соль}]$$

меняем знаки

$$-\lg [H^+] = -\lg K_d - \lg [\text{кислота}] + \lg [\text{соль}]$$

$$pH = pK + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

Если в растворе присутствует основание, то

$$pOH = pK + \lg \frac{[\text{соль}]}{[осн]}$$

*Почему при разбавлении не меняется pH буферного раствора?*

Пусть в 1 л раствора при 25°C содержится 1 моль уксусной кислоты и 1 моль ацетата натрия. Рассчитаем значение pH:

$$pH = pK + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

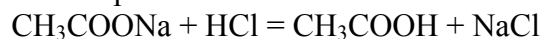
$$pH = 4,756 + \lg 1 / 1 = \mathbf{4,756}$$

Разбавляем в 10 раз. При этом концентрация уменьшается в 10 раз

$$pH = 4,756 + \lg 0,1 / 0,1 = \mathbf{4,756}$$

Т.е. при разбавлении концентрация соли и кислоты меняется одновременно. pH буфера не изменяется.

Имеется 1 л ацетатного буфера, содержащего 0,1 моль уксусной кислоты и 0,1 моль ацетата натрия. pH = 4,756. Добавим к л этого буфера 0,01 моль соляной кислоты. Изменится ли pH?



$$pH = 4,756 + \lg (0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01) = \mathbf{4,669}$$

Происходит незначительное изменение pH раствора при добавлении небольших количеств кислоты.

Предел, в котором проявляется буферное действие, называется буферной емкостью.

**Буферная емкость** – количество вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы величина pH изменилась на единицу.

$$\beta = \frac{C_{\text{кисл}} V_{\text{кисл}}}{V_{\text{б.р-ра}} (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)}$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 1$$

### **Значение буферных растворов**

Буферные растворы используются в лабораторной практике, когда приходится поддерживать постоянным значение pH среды (при выращивании культуры бактерии); в качестве стандартных растворов используются при колориметрическом определении pH; регулируют кислотность крови и клеточного содержимого; создают оптимальные условия для работы ферментов и гормонов.

## **1. 3 Лекция №3 (4 часа).**

**Тема:** «Основы термохимии и термодинамики химических процессов»

### **1.3.1 Вопросы лекции:**

1. Основные понятия и определения
2. Работа расширения идеального газа
3. Первый закон термодинамики и следствия из него
4. Второй закон термодинамики
5. Термохимия. Закон Гесса
6. Зависимость теплового эффекта от температуры

### **1.3.2 Краткое содержание вопросов**

1. Основные понятия и определения

**Термодинамика** – наука, изучающая взаимные превращения различных видов энергии, связанные с переходом энергии между телами в форме теплоты и работы и устанавливающая законы этих превращений.

Основным объектом в исследовании термодинамики является система. **Система** – это тело, или совокупность тел, обособленных физическими или воображаемыми границами раздела от окружающей среды. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами и функциями. К *параметрам состояния* относят переменные величины, которые непосредственно могут быть заданы и измерены: температура, объем, давление. К *термодинамическим функциям* относят переменные величины, зависящие от параметров состояния, которые не могут быть непосредственно измерены.

Внутренняя энергия. Теплота. Работа

2. Работа расширения идеального газа

Рассмотрим, какую работу может производить идеальный газ при его расширении в результате различных процессов.

*Изохорный процесс:*  $A = p\Delta V$ ,  $\Delta V = 0$ ,  $A = 0$

При изохорном процессе работа расширения газа равна нулю.

*Изобарный процесс:*  $A = p\Delta V$ ,

$$A = p(V_2 - V_1)$$

или  $A = p(V_2 - V_1)$ ,  $pV = RT$ ;

$$A = R(T_2 - T_1)$$

При изобарном процессе работа газа против внешнего давления равна произведению давления на изменение объема.

*Изотермический процесс:*  $V_2$

$$A = p\Delta V, p = RT/V; A = RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = RT \ln V_2/V_1,$$

$$A = \nu 2,303 RT \lg V_2/V_1$$

$$A = \nu 2,303 RT \lg P_1/P_2$$

### 3 Первый закон термодинамики и следствия из него

*Теплота, переданная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы системой против внешних сил*

$$Q = \Delta U + A$$

### 4. Второй закон термодинамики

*Невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему*

Смысл второго закона термодинамики также состоит в том, что любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное. Иначе говоря, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе, мерой которой является **энтропия (S)**.

### 5. Термохимия. Закон Гесса

**Термохимия** – раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

*Тепловой эффект химической реакции* – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции. При этом должно соблюдаться условие, чтобы система не совершала никакой работы, кроме расширения.

Основным постулатом термохимии является **закон Гесса** (1840), позволяющий теоретически вычислить тепловой эффект химической реакции:

*Тепловой эффект реакции зависит от начального и конечного состояния веществ, и не зависит от пути перехода.*

Для вычисления энтальпии образования реакции, необходимо:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = \sum (\nu \Delta H_{298}^0)_{\text{продуктов р-ции}} - \sum (\nu \Delta H_{298}^0)_{\text{исх. в-в}}$$

### 6. Зависимость теплового эффекта от температуры

Зависимость теплового эффекта от температуры впервые выведена Кирхгофом в виде закона

*Температурный коэффициент теплового эффекта равен разности суммарных молярных теплоемкостей начальных и конечных веществ*

$$\Delta Q / \Delta T = c_{\text{реак}} - c_{\text{прод}}$$

Способность веществ поглощать теплоту при нагревании называют **теплоемкостью**.

Теплоемкость (C) – это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г (удельная теплоемкость) или 1 моль (молярная теплоемкость) вещества на 1 К

$$c = Q / \Delta T$$

## 1. 4 Лекция №4 (2 часа).

**Тема:** «Химическая кинетика»

### 1.4.1 Вопросы лекции:

1. Скорость химической реакции
2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции:
  - а) природа реагирующих веществ;
  - б) концентрация реагирующих веществ;
  - в) температура;

### 1.4.2 Краткое содержание вопросов

1. Скорость химической реакции

**Химическая кинетика** – раздел физической химии, представляющий собой учение о химических реакциях, законах их протекания во времени, скоростях и механизмах. Под **скоростью реакции** понимают изменение количества вещества в единице объема в единицу времени или изменение молярной концентрации в единицу времени

$$v = \pm \Delta v / V \cdot \Delta \tau = \pm \Delta c / \Delta \tau$$

2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Экспериментальные исследования показали, что скорость реакции зависит от многих факторов:

- а) *природы реагирующих веществ* (тип химической связи);
- б) *концентрации реагирующих веществ*. Эта зависимость выражается законом действующих масс:  $v = k c_A^a \cdot c_B^b$  – **кинетическое уравнение**. Величины  $a$  и  $b$  называются частными порядками реакции по веществам  $A$  и  $B$ , а сумма  $n = a + b$  – общим порядком реакции.

**Порядок реакции** – это сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции.

*Реакции первого порядка* – это реакции, в которых зависимость скорости реакции описывается кинетическим уравнением мономолекулярных реакций.

$$k = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \frac{c_0}{c} \quad \text{—}$$

Мономолекулярные реакции – это реакции, в отдельном элементарном акте которых участвует одна молекула.

*Реакции второго порядка* – это реакции, в которых зависимость скорости реакции описывается кинетическим уравнением бимолекулярных реакций.

$$k = \frac{1}{t} \frac{-\lg \frac{x}{c \cdot c_0}}{\quad} \quad \text{—}$$

$x$  – количество прореагировавшего вещества к моменту времени.

Если  $c_A \neq c_B$ , то

$$k = \frac{2,303}{t (c_A - c_B)} \lg \frac{c_B (c_A - x)}{c_A (c_B - x)}$$

$c_A, c_B$  – начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

*Реакции третьего порядка* – это реакции, в которых зависимость скорости реакции описывается кинетическим уравнением трехмолекулярных реакций.

*Молекулярность выше трех быть не может.*

*Реакции нулевого порядка* – это реакции, в которых скорость подвода реагирующих веществ во много раз больше скорости химического взаимодействия.

$$- dc/dt = k c^0$$

$$k = c_0 / 2\tau_{1/2}$$

$\tau_{1/2}$  – период полураспада.

Период полураспада – это время, в течение которого превращается ровно половина взятого количества вещества.

Скорость таких реакций постоянна и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

в) *температура*. Эта зависимость описывается **правилом Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Закон действующих масс. **Теория Аррениуса**. Он считал, что к химическому взаимодействию приводит столкновение только активных молекул. Соотношение между константой скорости реакции, частотой столкновений и долей активных столкновений описывает *уравнение Аррениуса*

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

Из уравнения видно, что доля активных столкновений тем больше, чем меньше энергия активации и чем выше температура.

$$E_a = \frac{2,303 R \lg k_2 / k_1}{1 / T_1 - 1 / T_2}$$

## 1. 5 Лекция №5 (2 часа).

**Тема:** «Катализ»

### 1.5.1 Вопросы лекции:

1. Каталитические реакции.
2. Гомогенный и гетерогенный катализ.
3. Механизм катализа. Автокатализ.

### 1.5.2 Краткое содержание вопросов

#### 1. Каталитические реакции.

**Катализом** называют явление изменение скорости реакции в присутствии веществ катализаторов.

**Катализатор** – это вещество, взаимодействующее с молекулами реагирующих веществ, изменяющее скорость химической реакции и выделяющееся на последующих стадиях в химически неизменном виде.

Реакции, протекающие с участием катализаторов, называют **каталитическими**.



#### 2. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм катализа. Автокатализ.

Различают:

гомогенный  
катализ

гетерогенный  
катализ

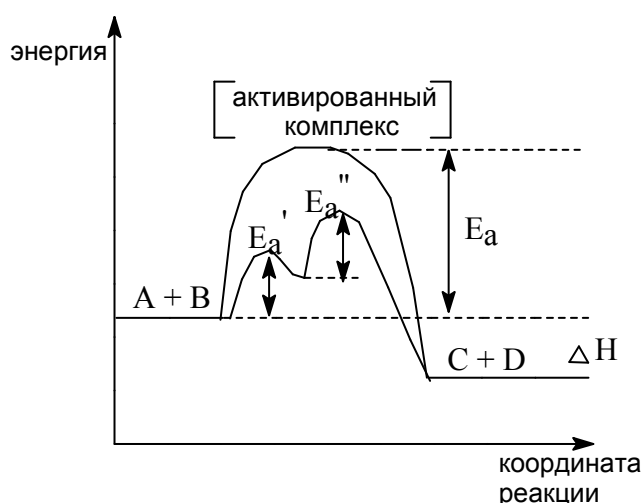
ферментативный  
катализ

**Гомогенным** называется такой катализ, когда катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу.

К гетерогенным относят каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз т-т и т-ж.

**Ферменты (энзимы - греч. «эн» - внутри, «зим» - закваска) - биологические катализаторы белковой природы, которые образуются в живых клетках и обладают способностью ускорять химические процессы в организме. Павлов назвал ферменты истинными двигателями всех жизненных процессов.**

### 3 Механизм катализа. Автокатализ.



. Снижение энергии активации при каталитической реакции.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Многие из них катализируются ферментами (ферментативный катализ). Каталитические процессы широко используются в промышленности. Например, производство азотной, серной кислот, аммиака, получение синтетического каучука.

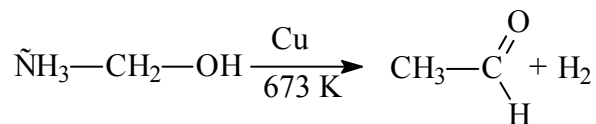
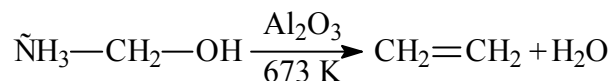
Влияние катализаторов на скорость химической реакции в основном заключается в осуществлении процесса, энергия активации которого ниже, чем энергия активации, соответствующая не катализируемой реакции. Кроме того, катализаторы увеличивают энтропию активации, т.е. способствуют ориентации молекул в пространстве, удобной для химического взаимодействия.

Катализаторами могут быть атомы, молекулы, ионы.

Основные закономерности катализа:

1. Катализатор активно, за счет химических связей, участвует в элементарном акте реакций (образуя активированный комплекс).
2. Участие катализатора в реакции не отражается на стехиометрическом уравнении.
3. Катализатор обладает избирательностью (специфичностью) действия, т.е. он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.

Например



Специфичность действия особенно сильно проявляется у ферментов, которые являются биологическими катализаторами.

4. Действие катализатора сводится к понижению энергии активации. Небольшое изменение энергии активации приводит к значительному увеличению скорости реакции (на несколько порядков). Например, термическое разложение ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  катализируется порами йода, что вызывает снижение энергии активации на  $\approx 55$  кДж/моль. Это снижение вызывает увеличение константы скорости в 10000 раз.
5. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, т.е. на значение константы равновесия, т.е. в одинаковой степени изменяет скорости прямой и обратной реакции только ускоряет наступление равновесия.
6. При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет; добавление же ингибиторов уменьшает скорость реакции.

## 1. 6 Лекция №6 (2 часа).

**Тема:** «Фотохимия»

### 1.6.1 Вопросы лекции:

1. Фотохимические реакции.

### 1.6.2 Краткое содержание вопросов

#### Фотохимические реакции.

Реакции, проходящие под действием света, называются фотохимическими, а раздел химии изучающий эти реакции – фотохимией.

В основе фотохимических реакций лежит поглощение молекулами кванта света  $h\nu$  с образованием реакционных частиц (постоянная планка  $h = 6,6268 \cdot 10^{-34}$  Дж/с,  $\nu$  - частота колебания света)

Примеры: смесь газов водорода и фтора на свету взрывается, аммиак разлагается на водород и азот, бромид серебра разлагается с выделением металлического серебра.

Реакции, протекающие под действием излучений высоких энергий ( $\gamma$  излучение, рентгеновское излучение и т.д.) называются радиационно-химическими – радиационная химия.

В основе фотохимических процессов лежат два закона. Согласно первому, сформулированному Ф.И. Гротгусом (1817г):

Химическое превращение вызывает то излучение, которое поглощается веществом.



Отраженные веществом лучи, а также прошедшие сквозь него не вызывают никаких химических превращений.

Второй закон фотохимии, предложен Эйнштейном (1912): Каждый поглощенный квант света ( $h\nu$ ) вызывает превращение одной молекулы.

Этот закон называют законом фотохимической эквивалентности и математически выражают в виде:

$$n_p = n_\phi = \frac{E}{h\nu}$$

$E$  – количество поглощенной световой энергии

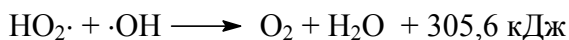
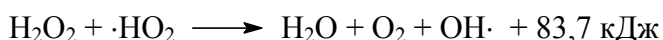
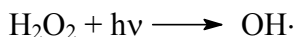
$n_p$  – число прореагировавших молекул

$n_\phi$  – число поглощенных квантов

Эйнштейн постулировал, что вся энергия кванта сообщается при поглощении света одному-единственному электрону, вследствие чего этот электрон поднимается на более высокий энергетический уровень. Чтобы лучше понять процесс поглощения света, необходимо рассмотреть роль электронов в акте поглощения.

Фотохимическая реакция с квантовым выходом  $\gamma \gg 1$  обычно протекают по механизму цепных процессов, где кванты света образуют первичную возбужденную частицу, которая далее создает цепь.

Так с  $\gamma \sim 50$  осуществляется фотохимический распад  $H_2O_2$



В 1964г. Л.Вант – Гофф установил количественную зависимость между скоростью фотохимических реакций и количества поглощенной энергии.

Количество химически измененного вещества пропорционально поглощенной световой энергии.

Скорость фотохимических реакций зависит от концентрации и пропорциональна количеству поглощенной энергии излучения.

Согласно закону Ламберта – Бера между интенсивностью  $I_0$  падающего монохроматического света и интенсивностью света  $I$ , прошедшего через слой вещества.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon c l}$$

$c$  – концентрация вещества моль/л

$l$  – толщина слоя

$\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения

Количество поглощенной энергии пропорционально разности

$$I_0 - I = \Delta I$$

$$I = I_0 - I_0 \cdot e^{-\epsilon c l}$$

Скорость фотохимических реакций пропорциональна интенсивности действующего света и растет с ростом концентрации вещества и длины пути луча света в разрезе.

## 1. 7 Лекция №7 (2 часа).

**Тема:** «Электропроводность растворов электролитов»

### 1.7.1 Вопросы лекции:

1. Электропроводность растворов электролитов
2. Влияние разбавления на молярную электропроводность
3. Практическое применение электропроводности
4. Учение об ЭДС гальванического элемента
5. Скачок потенциала на границе «металл – раствор»
6. Определение электродных потенциалов. Уравнение Нернста
7. Классификация электродов
8. Концентрационные гальванические элементы
9. Потенциометрический метод определения pH

### 1.7.2 Краткое содержание вопросов

1. Электропроводность растворов электролитов

*Электропроводность* – это способность веществ пропускать электрический ток под действием электрического напряжения.

Свойством проводить электрический ток обладают проводники 1 рода (металлы, графит) и проводники 2 рода (электролиты в водном растворе и в расплавленном состоянии).

Электролиты – это вещества, проводящие электрический ток. Как известно, проводник, по которому течет электрический ток, представляет для него определенное сопротивление. **Удельная электропроводность** – электропроводность одного кубического метра раствора электролита, заключенного между платиновыми электродами с площадью в  $1 \text{ м}^2$  и находящихся на расстоянии 1 метра.

$$L = \chi S / l$$

$l$  – расстояние между электродами,  $S$  – площадь электрода.

*Факторы, влияющие на удельную электропроводность*

- природа электролита и растворителя

- количество ионов в единице объема раствора ( $c_i = c_{p-ра} n_i \alpha$ ). Чем больше ионов, тем больше  $\chi$ .

- скорость движения ионов. - температура раствора. - заряд иона. Чем выше заряд, тем больше количество электричества переносится с одного электрода на другой, тем выше электропроводность.

2. Влияние разбавления на молярную электропроводность

**Молярная (эквивалентная) электропроводность** – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 метр.

$$\lambda = \chi V$$

Изучая молярную электропроводность различных электролитов при бесконечном разбавлении, Кольрауш обратил внимание на то, что катионы и анионы проводят электричество независимо друг от друга.

**Закон Кольрауша (закон независимого перемещения ионов):**

*Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме электропроводности (подвижности) катиона и аниона данного электролита.*

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\kappa} + \lambda_{\text{a}}$$

3. Практическое применение электропроводности

Методы исследования, основанные на измерении электропроводности растворов, называются **кондуктометрией**.

Измерение электропроводности используется для определения степени диссоциации электролита. Аррениус считал, что электропроводность при данном разбавлении прямо пропорциональна степени диссоциации.

$$\lambda_v = \lambda_{\infty} \alpha$$

Через электропроводность можно выразить константу диссоциации

$$K_d = \frac{C \lambda_v^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v)}$$

#### 4. Учение об ЭДС гальванического элемента

*Гальванический элемент* – это система, в которой химическая энергия определенного процесса превращается в полезную электрическую работу.

Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз называется **ЭДС элемента**.

Механизм возникновения ЭДС описывают две теории:

*Контактная теория (Вольта)* – ЭДС возникает в месте соприкосновения двух разных металлов. Эта теория не смогла объяснить механизм возникновения электрической энергии в гальваническом элементе.

*Химическая теория (А. Де-ля-Рив)* – источником энергии в элементе являются ОВР, протекающие на границе контакта металла с раствором электролита.

#### 5. Скачок потенциала на границе «металл – раствор»

При наступлении в системе равновесия на границе «металл-раствор» возникает скачок потенциала, который называется **электродным потенциалом ( $\phi$ )**.

Причина его возникновения – обмен ионами между металлом и раствором. Возникает двойной электрический слой (включает в себя частицы противоположных зарядов)

#### 6. Определение электродных потенциалов. Уравнение Нернста

Важной характеристикой гальванического элемента является ЭДС – это разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя

$$E = \phi_o - \phi_v$$

Если ЭДС измеряется при активностях ионов, равных единице, то эта ЭДС называется стандартной ЭДС

$$E^0 = \phi_o^0 - \phi_v^0$$

ЭДС можно определить по **уравнению Нернста**

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{F} \lg \frac{a_{ок}^{1/z}}{a_{вост}^{1/z}}$$

$$2,303 RT / F = b \text{ (при } 25^{\circ}\text{C } b = 0,059)$$

Если раствор разбавленный, то вместо активностей используют концентрацию.

Чтобы определить электродный потенциал по Нернсту:

$$\phi_{Me^{n+}/Me} = \phi_{Me^{n+}/Me}^0 + b / Z \lg a (Me^{n+})$$

#### 7. Классификация электродов

**1. Электроды 1 рода** – металлические электроды, обратимые относительно катионов ( $Me / Me^{n+}$ ), и неметаллические, обратимые относительно анионов ( $A / A^{n-}$ ).

**2. Электроды 2 рода** – представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения этого металла и погруженный в раствор, содержащий тот

же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла ( $A^{n-} / MeA, Me$ ). Пример, каломельный электрод, хлорсеребряный электрод.

**3. Газовые электроды** – полуэлементы, состоящие из металлического проводника, контактирующего с определенным газом. Пример, водородный, хлорный, кислородный электроды.

**4. Окислительно-восстановительные электроды** – инертный электрод, погруженный в окислительно-восстановительную среду. Пример, хингидронный электрод.

**8. Концентрационные гальванические элементы**

Это цепи, ЭДС которых возникает вследствие различной активности веществ электрода или ионов в растворах электролитов.

Различают:

*Концентрационные цепи 1 рода.* Они состоят из двух одинаковых по природе электродов, но отличаются по активности вещества электрода. Оба электрода погружены в один и тот же раствор.

*Концентрационные цепи 2 рода.* Они состоят из одинаковых металлов, погруженных в растворы солей этих же металлов, но с различной активностью ионов.

Возникает электрический ток. ЭДС возникает за счет выравнивания активностей ионов.

**9. Потенциометрический метод определения pH**

Сущность этого метода состоит в измерении ЭДС определенной гальванической цепи. Для определения pH этим методом используются индикаторные электроды (водородный, хингидронный, стеклянный), потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе.

## **1. 8 Лекция №8 (4 часа).**

**Тема:** «Электрохимия»

### **1.8.1 Вопросы лекции:**

1. Учение об ЭДС гальванического элемента
2. Скачок потенциала на границе «металл – раствор»
3. Определение электродных потенциалов. Уравнение Нернста
4. Классификация электродов
5. Концентрационные гальванические элементы
6. Потенциометрический метод определения pH

### **1.8.2 Краткое содержание вопросов**

**Электрохимия** – это раздел физической химии, изучающий закономерности, связанные с взаимным превращением химической энергии в электрическую и наоборот. Она изучает электропроводность растворов, работу гальванических элементов и электролиз.

Свойством проводить электрический ток обладают проводники 1 рода (металлы, графит) и проводники 2 рода (электролиты в водном растворе и в расплавленном состоянии).

Электролиты – это вещества, проводящие электрический ток. Как известно, проводник, по которому течет электрический ток, представляет для него определенное сопротивление. Если речь идет о растворах электролитов, обычно говорят не о сопротивлении растворов, а об их электропроводности. То количество электричества, которое проходит в единицу времени через раствор электролита, при  $ЭДС = 1$  является *мерой электропроводности*.

$$I = L E$$

$I$  – сила тока,  $E$  – ЭДС,  $L$  – электропроводность.

По закону Ома  $I = E / R$ , где  $R$  – сопротивление. ( $R = \rho l / S$   $\rho$  – удельное сопротивление,  $l$  – длина проводника,  $S$  – площадь поперечного сечения)

$$\text{Тогда } L = 1 / R$$

Т.е. электропроводность есть величина, обратная сопротивлению.

$$L = S / \rho l$$

где  $1 / \rho$  – удельная электропроводность ( $\chi$  – каппа) – см/м

### Учение об ЭДС гальванического элемента

Важным в электрохимии является учение об ЭДС гальванических элементов.

Превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических цепях (гальванических элементах). В их состав входят электроды (металл, погруженный в раствор электролита).

*Гальванический элемент* – это система, в которой химическая энергия определенного процесса превращается в полезную электрическую работу.

В электрохимических системах контактируют разные фазы (металл-металл, раствор-металл, раствор-раствор), на поверхности контакта которых, возникают скачки потенциала. Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз называется **ЭДС элемента**.

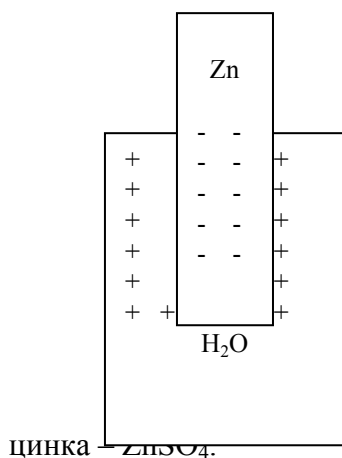
Механизм возникновения ЭДС описывают две теории:

*Контактная теория (Вольта)* – ЭДС возникает в месте соприкосновения двух разных металлов. Эта теория не смогла объяснить механизм возникновения электрической энергии в гальваническом элементе.

*Химическая теория (А. Де-ля-Рив)* – источником энергии в элементе являются ОВР, протекающие на границе контакта металла с раствором электролита.

### Скачок потенциала на границе «металл – раствор»

Рассмотрим простейшую электрохимическую систему: опустим цинковую пластинку в воду. Под действием полярных молекул воды (диполей) ионы цинка переходят в воду. Происходит поверхностное растворение цинка:  $Zn - 2e^- = Zn^{2+}$ . Цинковая пластинка заряжается отрицательно. Поскольку между цинком и диполями существует электростатическое взаимодействие, то ионы цинка осаждаются на поверхности пластинки. Возникает двойной электрический слой (включает в себя частицы противоположных зарядов).



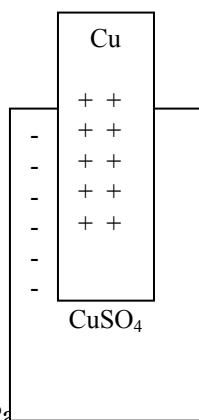
При наступлении в системе равновесия на границе «металл-раствор» возникает скачок потенциала, который называется **электродным потенциалом ( $\phi$ )**.

Причина его возникновения – обмен ионами между металлом и раствором.

Условная запись цинкового электрода:

1)  $Zn / H_2O$ ;

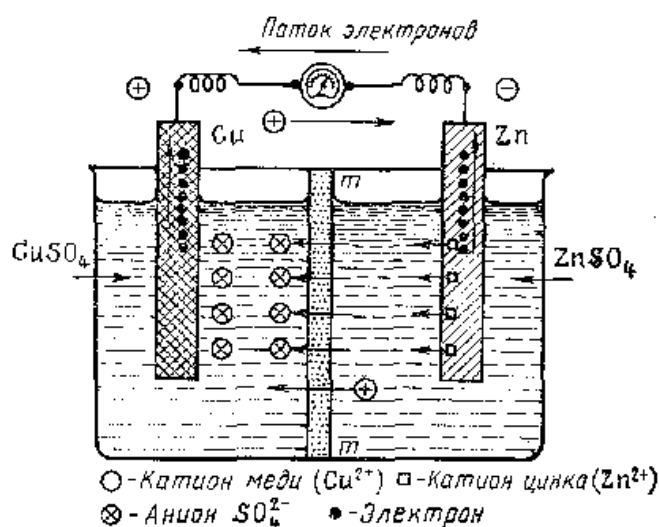
2)  $Zn / ZnSO_4$  или  $Zn / Zn^{2+}$



Если взять  $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$ , то в связи с тем, что медь малоактивный металл, при погружении меди в раствор ее соли поверхность меди будет заряжена положительно, а сам раствор – отрицательно. Этот объясняется тем, что малоактивные металлы отличаются от активных малой поверхностной растворимостью.

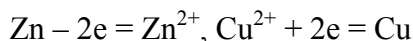
В данном случае идет процесс осаждения ионов меди на поверхности медной пластинки.

Рассмотрим систему, состоящую из двух электродов – гальванический элемент. Различают биметаллические и концентрационные гальванические элементы. Примером биметаллического элемента является элемент Даниэля-Якоби.



Он состоит из цинкового и медного электродов (из двух полуэлементов), погруженных в растворы их солей –  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  и отделенных между собой пористой перегородкой, через которую перемещаются ионы электролитов. Перегородку в некоторых конструкциях заменяют стеклянной изогнутой трубкой («соляным мостиком»), заполненной насыщенными растворами хлорида калия или нитратом аммония.

Первоначально на каждом электроде происходят окислительно-восстановительные процессы:



Если 2 электрода соединить железной проволокой, то равновесие в системе нарушается. При этом электроны переходят от цинка к меди, и во внешней цепи наблюдается электрический ток. Благодаря пористой перегородке происходит переход ионов. Возникает внутренняя цепь, где переносчиками электрического тока являются ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Удаление с цинковой пластинки избытка электронов и связывание ионов цинка с сульфат-ионами обеспечивает переход в раствор новых количеств катионов цинка. Когда весь цинк растворится, электрический ток прекратится.

Таким образом, при работе гальванического элемента более активный металл растворяется. В основе работы гальванического элемента лежит ОВР, на одном электроде идет окисление (анод), на другом – восстановление (катод). В элементе Даниэля-Якоби: анод – цинк, катод – медь.

Суммарная (токообразующая) реакция в гальваническом элементе:

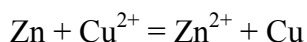
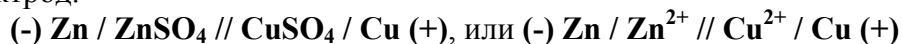


Схема записи гальванических цепей:

Слева указывается материал более отрицательного электрода, затем примыкающий к нему раствор, причем твердая фаза отделяется от раствора одной вертикальной чертой. Далее указывается двумя вертикальными чертами солевой мостик, раствор более положительного электрода, затем вертикальная черта и, наконец, металл, из которого сделан этот электрод.



### Определение электродных потенциалов

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Поэтому потенциал электрода измеряют относительно другого электрода, взятого для сравнения. Этим электродом является **нормальный водородный электрод**. Его потенциал условно принят за нуль:  $\varphi^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0$ .

Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (мелкодисперсная платина), насыщенная чистым газообразным водородом под нормальным давлением и опущенной в раствор, где  $a_{\text{H}^+} = 1$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ).

Молекулы водорода адсорбируются на платине. Некоторые из них распадаются на атомы, которые отдают электроны платине. На границе между платиной и раствором образуется ДЭС и возникает электродный потенциал.

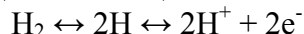
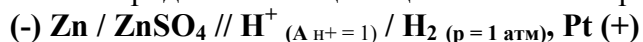


Схема водородного электрода: **Pt,  $\text{H}_2$  ( $p = 1 \text{ атм}$ ) /  $\text{H}^+$  ( $A_{\text{H}^+} = 1$ )**

Только при соблюдении этих условий  $\varphi^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0$ .

Он используется для определения потенциалов металлов. Для этого составляют гальваническую цепь: слева помещают нормальный водородный электрод, а справа – исследуемый.

Например, определим электродный потенциал цинкового электрода:



Электроны перемещаются от цинка к водороду.

Потенциал того электрода, к которому направлен поток электронов, считают положительным. Т. к.  $\varphi^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0$ , то ЭДС цепи равна электродному потенциалу правого электрода.

Есть понятие *стандартный электродный потенциал* – потенциал электрода, измеренный относительно нормального водородного электрода при условии, что активность ионов металла в растворе соли равна единице.

Важной характеристикой гальванического элемента является ЭДС – это разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя

$$E = \varphi_o - \varphi_v$$

Если ЭДС измеряется при активностях ионов, равных единице, то эта ЭДС называется стандартной ЭДС

$$E^0 = \varphi_o^0 - \varphi_v^0$$

ЭДС можно определить по **уравнению Нернста**

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{F} \lg \frac{a_{\text{ок}}^{1/z}}{a_{\text{вос}}^{1/z}}$$

$$2,303 RT / F = b \text{ (при } 25^\circ\text{C } b = 0,059)$$

Если раствор разбавленный, то вместо активностей используют концентрацию.

Чтобы определить электродный потенциал по Нернсту:

$$\varphi_{\text{Men}^+/ \text{Me}} = \varphi_{\text{Men}^+/ \text{Me}}^0 + b / Z \lg a (\text{Me}^{n+})$$

### Классификация электродов

1. *Электроды 1 рода* – металлические электроды, обратимые относительно катионов ( $\text{Me} / \text{Me}^{n+}$ ), и неметаллические, обратимые относительно анионов ( $\text{A} / \text{A}^{n-}$ ).

2. *Электроды 2 рода* – представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения этого металла и погруженный в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла ( $\text{A}^{n-} / \text{MeA}, \text{Me}$ ). Пример, каломельный электрод, хлорсеребряный электрод.

3. *Газовые электроды* – полуэлементы, состоящие из металлического проводника, контактирующего с определенным газом. Пример, водородный, хлорный, кислородный электроды.

4. *Окислительно-восстановительные электроды* – инертный электрод, погруженный в окислительно-восстановительную среду. Пример, хингидронный электрод.

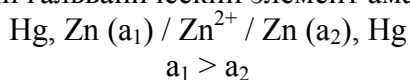
### Концентрационные гальванические элементы

Это цепи, ЭДС которых возникает вследствие различной активности веществ электрода или ионов в растворах электролитов.

Различают:

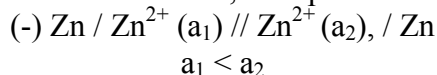
*Концентрационные цепи 1 рода.* Они состоят из двух одинаковых по природе электродов, но отличаются по активности вещества электрода. Оба электрода погружены в один и тот же раствор.

Пример, концентрационный гальванический элемент амальгамного типа



суммарный процесс сводится к переносу металла из более концентрированной амальгамы к разбавленной. Перенос идет до тех пор, пока не выравняются активности обеих амальгам.

*Концентрационные цепи 2 рода.* Они состоят из одинаковых металлов, погруженных в растворы солей этих же металлов, но с различной активностью ионов.



Возникает электрический ток. ЭДС возникает за счет выравнивания активностей ионов.

### Связь $\Delta G^0$ с ЭДС

Измеряя ЭДС гальванического элемента при разных температурах, можно рассчитать изобарно-изотермический потенциал реакции, протекающей в данном гальваническом элементе:

$$\Delta G^0 = - nFE^0$$

$$\text{А также константу равновесия реакции } \Delta G_T^0 = - RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = nFE^0 / RT$$

### Потенциометрический метод определения pH

Сущность этого метода состоит в измерении ЭДС определенной гальванической цепи. Для определения pH этим методом используются индикаторные электроды (водородный, хингидронный, стеклянный), потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе.

Для определения pH используются:

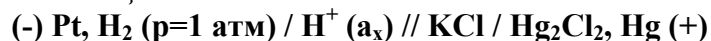
*Водородно-водородная цепь*





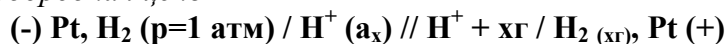
$$pH = E / b$$

*Водородно-каломельная цепь*



$$pH = E - \varphi_{\text{К.ЭЛ}} / b \quad (\varphi_{\text{К.ЭЛ}} = 0,242 \text{ В})$$

*Хингидронно-водородная цепь*



$$pH = \varphi_{x\Gamma}^0 - E / b \quad (\varphi_{x\Gamma} = 0,7 \text{ В})$$

*Хингидронно-каломельная цепь*



$$pH = \varphi_{x\Gamma}^0 - \varphi_{\text{К.ЭЛ}} - E / b$$

*Двойная хингидронная цепь*



$$pH_x = E / b + pH_s$$

$pH_s = 2,04$  (смесь KCl + HCl 1 : 9)

## 1. 9 Лекция №9 (2 часа).

**Тема:** «Поверхностные явления: адсорбция, адгезия, поверхностное натяжение»

### 1.9.1 Вопросы лекции:

1. Поверхностные явления: определение понятия.
2. Адгезия и смачивание: определение понятия, виды, общая характеристика
3. Поверхностное натяжение и методы его измерения.
4. Сорбция. Виды сорбций. Адсорбция.

### 1.9.2 Краткое содержание вопросов

1. Поверхностные явления: определение понятия.

**Поверхностное натяжение** – работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на  $1 \text{ м}^2$ .

$$\sigma = Ph / 2 l h = P / 2l \quad (H/m)$$

- *вязкость жидкости.* **Вязкость** – это внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости и зависящее от сил сцепления между ними.

Пусть жидкость протекает через стеклянную трубку. Тот слой жидкости, который прилегает к стенке трубки остается неподвижным, а скорость остальных слоев будет

увеличиваться по мере продвижения от стенки к оси трубки. Мысленно разобьем струю жидкости на большое количество малых слоев и обозначим эти слои.

## 2. Адгезия и смачивание: определение понятия, виды, общая характеристика

Поверхностное натяжение и межмолекулярные взаимодействия внутри фаз обуславливают процессы смачивания и растекания капли жидкости на твердой или жидкой поверхности, а также явление адгезии и когезии.

Малая капля жидкости, помещенная на твердую поверхность, может принять разную форму: либо близкую к сферической, как капля воды на поверхности парафина, либо плоскую, подобно капле воды на поверхности чистого стекла. В первом случае твердая поверхность не смачивается жидкостью, во втором – смачивается.

Количественной мерой процесса смачивания может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью (рис. ). Этот угол называют краевым углом смачивания и обозначают  $\theta$ . Значения  $\theta$  могут изменяться в пределах от 0 до 180°. Величину угла смачивания отсчитывают между твердой поверхностью и касательной, проведенной к поверхности капли в точке соприкосновения твердой, жидкой и газообразной фаз.

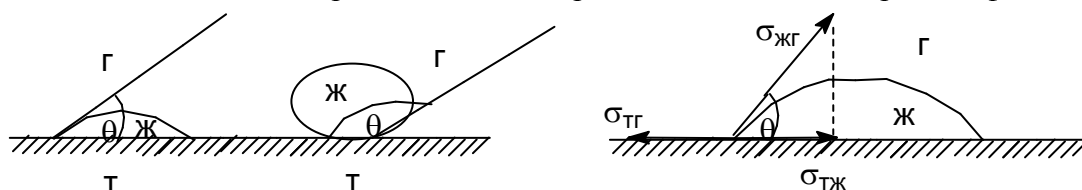


Рис.20. Краевые углы смачивания: а – смачивающая жидкость; б – несмачивающая жидкость.

Связь между углом смачивания и поверхностным натяжением выражается уравнением Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

$\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$  и  $\sigma_{ЖГ}$  – три силы, действующие на единицу длины периметра смачивания.

Явление смачивания и растекания тесно связаны с действием сил когезии и адгезии.

Когезией называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Адгезия (прилипание) – это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Количественно когезию и адгезию характеризуют величиной работы когезии  $W_c$  и адгезии  $W_a$ .

## 3. Поверхностное натяжение и методы его измерения.

### 1. Капиллярный метод (вискозиметрический).

Он основан на применении формулы Гогена-Пуазейля. Эта формула устанавливает математическую связь между объемом вытекающей из капилляра жидкости, временем истечения жидкости, давлением, под которым жидкость протекает через капилляр, радиусом капилляра и его длиной.

$$V = \frac{\pi \tau p r^4}{8 l \eta} \quad \text{— формула Гогена-Пуазейля}$$

На практике определяют относительный коэффициент вязкости. Это отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости жидкости, величина которой известна (вода).

$$\eta_{\text{иссл. ж}} = \frac{\pi \tau p r^4}{8 l V} \div \eta_{\text{воды}} = \frac{\pi \tau_0 p_0 r^4}{8 l V} \div \frac{\eta_{\text{иссл. ж}}}{\eta_{\text{воды}}} = \frac{\tau p}{\tau_0 p_0}$$

Поскольку жидкости вытекают под давлением собственного веса, то отношение давления можно заменить отношением плотности жидкости:

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0}$$

Таким образом, суть метода: вся работа сводится к измерению времени истечения равных объемов воды и исследуемой жидкости через один и тот же капилляр вискозиметра.

## 2. Метод падающего шарика (метод Стокса).

Если в жидкую среду с плотностью  $d_0$  опустить шарик с плотностью  $d$ , причем  $d > d_0$ . При этом скорость падения будет ускорена в первый момент. Затем сила внутреннего трения жидкости, оказывая сопротивление движению шарика, уравнивает вес шарика в жидкости, и скорость падения шарика станет равномерной. Согласно исследованиям Стокса скорость падения одного и того же шарика является величиной, характерной для данной среды. Он вывел формулу:

$$F = 6 \pi r \eta v$$

$F$  – сопротивление среды;  $r$  – радиус шарика;  $v$  – скорость падения шарика.

Зная объем шарика ( $\frac{4}{3} \pi r^3$ ), вес шарика ( $Vd$ ) и вес жидкости того же объема ( $Vd_0$ ), то можно вычислить силу, под действием которой шарик падает в жидкой среде (по закону Архимеда):

$$P = (\frac{4}{3} \pi r^3 d - \frac{4}{3} \pi r^3 d_0) \cdot g = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) g$$

Если скорость падения станет равномерной, то  $F = P$ :

$$\eta = \frac{2r^2(d - d_0)g}{9v}$$

Эта формула позволяет определить вязкость путем измерения скорости падения шарика в данной жидкой среде.

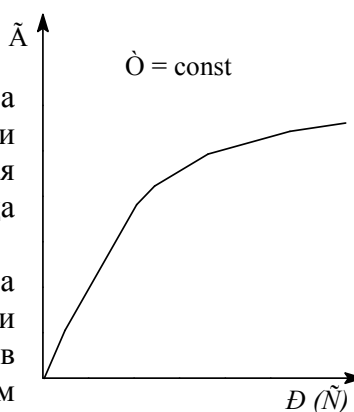
## 4. Сорбция. Виды сорбций. Адсорбция.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название сорбции.

Вещества – поглотители называют сорбентами, поглощаемые газы или растворенные вещества – сорбатами или сорбтивами.

Важнейшей характеристикой сорбционного процесса является графическая зависимость количества сорбированного вещества  $\Gamma$  от концентрации или давления при  $T = \text{const}$  называемая изотермой сорбции. Различают четыре вида сорбции:

Адсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости. Распространение молекул газа в твердой или жидкой фазе происходит главным образом путем диффузии.



Изотерма сорбции.

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

Адсорбирующее вещество называется адсорбент, а адсорбируемое – адсорбат или адсорбтив.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента. Пар может конденсироваться лишь при температуре ниже критической.

Хемосорбция – это процесс адсорбции, который протекает под действием сил основных валентностей, поэтому ее относят к химической адсорбции.

В зависимости от характера взаимодействия частиц адсорбента и адсорбтива, адсорбция может быть:

Физическая — если процесс сорбции протекает за счет электростатических или Ван-дер-Ваальсовых,

Химическая — если сорбция осуществляется за счет сил основных валентностей.

Адсорбция является процессом обратимым. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбция

Адсорбция на границе жидкость – газ и жидкость – жидкость зависит от концентрации ПАВ в растворе и поверхностного натяжения. Эта зависимость выражается уравнением Гиббса:

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

Теория Ленгмюра или мономолекулярной адсорбции газов.

Фрейдлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для растворов) возведенную в какую-то степень.

$$\Gamma = \frac{x}{m} = K \cdot P^{\frac{1}{n}} \quad \Gamma = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

$K$  и  $\frac{1}{n}$  – константы,  $P$  и  $C$  – равновесные давление и концентрация адсорбата

Полимолекулярная адсорбция

С.Брунауэр, П.Эммет, Е.Тейлор создали наиболее общую теорию адсорбции (БЭТ).

Адсорбция электролитов

## 1.10 Лекция №10 (2 часа).

**Тема:** «Дисперсные системы. Леофобные золи (коллоидные растворы): строение, свойства, получение»

### 1.10.1 Вопросы лекции:

1. Классификация дисперсных систем.
2. Леофобные золи (коллоидные растворы):
  - а) методы получения;
  - б) способы очистки;
  - в) строение коллоидной частицы (мицеллы);
  - г) свойства коллоидных растворов

### 1.10.2 Краткое содержание вопросов

1. Классификация дисперсных систем.

Классификация по размеру частиц

Дисперсность  $D$  является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Математически дисперсность определяют как величину обратную размеру частицы:

$$D = \frac{1}{a} \quad a - \text{размер частицы, м}^{-1}$$

По дисперсности системы подразделяют на несколько типов

№	Название системы	Размер частиц, м
1	Грубодисперсные	$10^{-4} - 10^{-7}$
2	Коллоидно-дисперсные	$10^{-7} - 10^{-9}$
3	Молекулярные и ионные растворы	менее $10^{-9}$

#### **Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию.**

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Примеры дисперсных систем
Газ	Газ	—	Не существует
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, порошки
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии
Твердое тело	жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пемза, силикагель, активированный уголь
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, капиллярные системы, гели
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, минералы, сплавы

#### **Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы.**

По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса: свободно-дисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии), и связно-дисперсные, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно (гели, студни, пены, капиллярно-пористые тела (диафрагмы), твердые растворы)

#### **Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой**

Для характеристики взаимодействия между веществом дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой служат понятия «лиофильность» и «лиофобность». Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации (гидратации) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют лиофильными (по отношению к воде гидрофильными). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются лиофобными (по отношению к воде гидрофобными).

#### **2. Леофобные золи (коллоидные растворы)**

##### **а) методы получения**

## Методы получения коллоидных систем

Возможны два пути получения коллоидных растворов. Один путь состоит в укрупнении частиц при агрегации молекул или ионов – такой метод называют конденсационным. Второй путь заключается в измельчении крупных частиц до коллоидной дисперсности, его осуществляют методом диспергирования

б) способы очистки

### Методы очистки коллоидных растворов

Очистку коллоидных растворов можно проводить либо методом диализа, либо ультрафильтрацией.

в) строение коллоидной частицы (мицеллы)

Строение коллоидных частиц лиофобных зольей.

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицелла – это структурная коллоидная частица, т.е. частица дисперсной фазы окруженная двойным электрическим слоем. Интермицеллярной жидкостью называют дисперсионную среду. Частицы дисперсной фазы имеют сложную структуру.

### Строение двойного электрического слоя

Согласно современным представлениям, двойной электрический слой (ДЭС) – это образующийся на границе двух фаз тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака (потенциалобразующих ионов и противоионов).

г) свойства коллоидных растворов

### Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

Броуновское движение появляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя. Частицы коллоидной дисперсности могут перемещаться поступательно в самых разнообразных направлениях. А.Эйнштейном и М.Смолуховским было показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время  $t$  равно

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t$$

Диффузией называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового движения.

Эйнштейн нашел, что коэффициент диффузии связан с размерами диффундирующих частиц уравнением

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

Седиментацией (от лат. sedimentum - осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц носит название обратной седиментации.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц  $r$ , разностью плотностей частиц  $\rho$  и среды  $\rho_0$  и вязкостью среды  $\eta$ . По закону Стокса, скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$$

Оптические свойства дисперсных систем

Особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены главным их главными признаками: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем в большой степени влияют структура, размер и форма частиц. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как преломление, поглощение, отражение и рассеяние. В высокодисперсных золях частицы ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м) соизмеримы с длиной волны видимого света, в результате чего преобладает светорассеяние.

С опалесценцией связано специфичное для коллоидных растворов явление – конус Тиндаля.

Теория светорассеяния была разработана Д.Рэлеем (1871).

Уравнение Рэля для интенсивности рассеянного света  $I_p$  имеет вид

$$I_p = I_0 24\pi \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}$$

Электрический заряд коллоидных частиц. Электрокинетические явления.

#### **Электрокинетические явления**

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Эти явления подразделяются на две группы: прямые и обратные. К прямым относят те электрокинетические явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (электрофорез и электроосмос). Обратными называют электрокинетические явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (потенциал протекания и потенциал седиментации).

### **1.11 Лекция №11 (2 часа).**

**Тема:** «Устойчивость и коагуляция коллоидно-дисперсных систем...»

#### **1.11.1 Вопросы лекции**

1. Понятие об устойчивости золь. Виды устойчивости.
2. Коагуляция коллоидных растворов, ее виды.
3. Правило электролитной коагуляции Шульца-Гарди.
4. Коагуляция золь смесью электролитов.
5. Взаимная коагуляция золь.

#### **1.11. 2 Краткое содержание вопросов**

1. Понятие об устойчивости золь. Виды устойчивости.

#### **Устойчивость и коагуляция коллоидных систем**

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности и характера взаимодействия между частицами.

Коагуляция представляет собой процесс слипания частиц дисперсной фазы при потере системой агрегативной устойчивости. Придание системам устойчивости требует особых методов стабилизации. Н.П.Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: седиментационной (кинетической) и агрегативной. Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное

распределение частиц в объеме, т.е. противостоять процессам оседания и всплывания. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность противостоять агрегации

## 2. Коагуляция коллоидных растворов, ее виды.

Теории коагуляции

Все теории коагуляции можно подразделить на адсорбционные и электростатические.

Адсорбционная теория коагуляции Г.Фрейндлиха

Электростатическая теория коагуляции Г.Мюллера.

Теория устойчивости гидрофобных систем ДЛФО.

## 3. Правило электролитной коагуляции Шульца-Гарди.

Правило Шульца-Гарди

Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположенный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Критическое значение концентрации, при котором данный электролит вызывает коагуляцию, называют порогом коагуляции ( $C_K$ ). Его выражают в ммоль/л или моль/л.

Согласно правилу Шульца-Гарди, если провести коагуляцию электролитами  $KNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Th(NO_3)_4$ , у которых коагулирующим действием обладают катионы, то по коагулирующему действию ионы в зависимости от заряда располагаются в последовательности  $4 > 3 > 2 > 1$ .

## 4. Коагуляция золью смесью электролитов.

При коагуляции смесями электролитов возможно три явления:

Аддитивность проявляется в суммировании коагулирующего действия электролитов; Антагонизм – явление, при котором для начала быстрой коагуляции требуется смеси электролитов больше, чем каждого из них в отдельности; синергизм проявляется в более эффективном действии смеси, чем каждого электролита в отдельности.

## 5. Взаимная коагуляция золью.

Взаимная коагуляция коллоидов наблюдается при смешивании золью с разноименно заряженными частицами. Механизм взаимной коагуляции состоит в том, что при перекрывании двойных слоев коллоидных частиц, происходит не отталкивание, а электростатическое притяжение и быстрая агрегация частиц.

## 1.12 Лекция №12 (2 часа).

**Тема:** «Лиофильные золи: растворы высокомолекулярных соединений. Гели. Студни»

### 1.12.1 Вопросы лекции

1. Понятие о высокомолекулярных системах. Теории растворов ВМС.
2. Свойства растворов ВМС.
3. Набухание и растворение ВМС.
4. Защитное действие ВМС.
5. Физико-химические свойства белковых растворов.



## 6. Понятие о гелях и студнях. Получение и свойства.

### 1.12. 2 Краткое содержание вопросов

#### 1. Понятие о высокомолекулярных системах. Теории растворов ВМС.

К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой  $10^4$ – $10^6$  и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получаются синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна). Молекулы ВМВ чрезвычайно велики и носят название макромолекул. Природные ВМВ (биополимеры) характеризуются постоянным значением молекулярной массы.

Количественное изменение молекулярной массы приводит к качественному скачку – появлению новых свойств полимера: высокой пластичности и эластичности.

#### 2. Свойства растворов ВМС.

Практически важные свойства ВМВ связаны с их строением. Различают три типа структуры цепей: линейная, разветвленная, пространственная.

Специфические особенности полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями: 1) существование двух типов связей – химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга; 2) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

#### 3. Набухание и растворение ВМС.

Истинному растворению полимеров предшествует процесс набухания. Он заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им какого-то количества растворителя. При контакте полимера с растворителем начинается взаимная диффузия молекул растворителя в полимер, а молекул полимера в растворитель. Однако скорость диффузии в одном и в другом направлениях будет различаться в той же пропорции, что и размеры, а также подвижности диффундирующих частиц. Резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМВ является причиной набухания.

Количественной мерой набухания является степень набухания  $\alpha$ , которая может иметь объемное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

#### 4. Защитное действие ВМС.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом, равным числу миллиграммов сухого ВМВ, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10% раствора NaCl. В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» для золя Fe(OH)<sub>3</sub>.

#### 5. Физико-химические свойства белковых растворов.

Полиэлектролитами называют ВМВ, имеющие в своем составе ионогенные группы. По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы.

1. Полиэлектролиты, кислотного типа содержащие группы  $-\text{COO}^-$  или  $-\text{OSO}_3^-$ .
2. Полиэлектролиты основного типа, имеющие, например, группу  $-\text{NH}_2$ .
3. Полиамфолиты – ВМВ, содержащие и кислотную, и основную группы (белки с группами  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_3^+$ )

Наиболее полно изучены свойства белков. В зависимости от pH раствора макроионы белков имеют положительный заряд (в кислой среде за счет групп  $-\text{NH}_3^+$ ) или отрицательный заряд (в щелочной среде за счет групп  $-\text{COO}^-$ ). Между этими состояниями белка существует состояние, при котором число

ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп. Это равнозарядное состояние называют изоэлектрическим, а значение pH, отвечающее этому состоянию – изоэлектрической точкой (ИЭТ).

6. Понятие о гелях и студнях. Получение и свойства.

Для наименования структурированных систем приняты названия гель и студень. Понятие гель и гелеобразование обычно относится к переходу лиофобных дисперсных систем в вязкодисперсное состояние. Гели являются гетерогенными системами. Переход растворов к нетекучей эластичной форме обозначают понятием студнеобразование и студень. Полимерные студни могут быть как гомогенными так и гетерогенными.

### **1.13 Лекция №13 (2 часа).**

**Тема:** «Микрогетерогенные системы: эмульсии, аэрозоли, пены, порошки, суспензии, пасты»

#### **1.13.1 Вопросы лекции**

1. Эмульсии: строение, получение, свойства, применение.
2. Аэрозоли: строение, получение, свойства, применение.
3. Пены: строение, получение, свойства, применение.
4. Порошки: строение, получение, свойства, применение.
5. Суспензии: строение, получение, свойства, применение.

#### **1.13. 2 Краткое содержание вопросов**

##### **1. Эмульсии: строение, получение, свойства, применение.**

*Эмульсии* – это свободнодисперсные системы, в которых среда и фаза являются жидкостями. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или мало растворимы друг в друге, и в системе должен присутствовать стабилизатор (*эмульгатор*). Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности обеих фаз.

##### ***Классификация и свойства эмульсий***

Обычные лиофобные эмульсии классифицируют либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, либо по концентрации дисперсной фазы в системе.

Согласно первой классификации различают:

1. *Эмульсии 1-го рода (прямые)* – капельки органической жидкости (масла) распределены в водной среде. Такие эмульсии обозначают как М/В.
2. *Эмульсии 2-го рода (обратные)* – капельки воды диспергированы в органической жидкости. Это эмульсии типа В/М.
3. *Множественные эмульсии* – дисперсная фаза содержит капельки дисперсионной среды. Множественные эмульсии возникают в промежуточной области объемных соотношений, когда никакой тип эмульсии не является предпочтительным, и система в равной степени способна образовывать прямые и обратные эмульсии. Такие более

сложные системы обозначают как М/В/М или В/М/В. Известны также пятикратные эмульсии типа М/В/М/В/М.

По концентрации эмульсии подразделяют на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные.

### ***Методы установления типа эмульсии***

*Метод разбавления фаз.* Небольшую порцию эмульсии смешивают с водой. Если эмульсия равномерно распределяется по всему объему воды, то, следовательно, вода – дисперсионная среда и данная эмульсия является прямой (М/В). Если же испытуемая эмульсия с водой не смешивается, а смешивается с маслом, то это – обратная эмульсия (В/М).

*По растворимости красителя* Небольшой объем эмульсии смешивают с красителем, растворимым только в одной из жидкостей, например, с красителем судан III, растворимым только в углеводородах. После этого эмульсию рассматривают в микроскоп. Если на неокрашенном фоне наблюдаются окрашенные капельки, то данная эмульсия – первого рода (М/В). Если, напротив, фон окажется окрашенным, а капельки – нет, то данная эмульсия имеет тип В/М.

*По смачиванию поверхности.* Эмульсии первого рода смачивают гидрофильные поверхности – капля эмульсии растекается по поверхности стекла и не растекается по поверхности парафина; эмульсии второго рода смачивают гидрофобные поверхности – капля эмульсии растекается по поверхности парафина и не растекается по поверхности стекла.

*Метод флуоресценции.* Эмульсии типа В/М под действием ультрафиолетового излучения могут приобретать видимую в темной камере окраску. Эмульсии типа М/В обычно не флуоресцируют. Применимость метода ограничена низкими и средними концентрациями дисперсной фазы.

*Кондуктометрический метод.* Электропроводность прямой эмульсии близка к электропроводности воды. Для обратных эмульсий ее значения на несколько порядков ниже (обычно не менее чем в  $10^4$  раз). Метод не всегда применим к концентрированным эмульсиям.

### ***Агрегативная устойчивость эмульсий***

Эмульсии, как и все микрогетерогенные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Их агрегативная неустойчивость проявляется в самопроизвольном слиянии капелек друг с другом. В пределе это может приводить к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо *скоростью расслаивания*, либо *продолжительностью существования* (временем жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

### ***Практическое применение эмульсий и эмульгирования***

К природным эмульсиям относится ряд важнейших растительных и животных продуктов. Так, эмульсией является молоко – стабилизированная животными белками эмульсия жиров в воде. Молоко является сырьем молочной промышленности и служит для получения множества молочных продуктов – сливок, простокваши, сметаны, масла, сыра и т.д. Природными эмульсиями являются также яичный желток, млечный сок растений, магна.

К эмульсиям относятся также битумы, консистентные смазки, отработанные масла, средства для борьбы с вредителями растений. В пищевой промышленности к эмульсиям помимо молочных продуктов принадлежат такие продукты, как маргарин, майонез, соусы, бульоны.

В фармацевтической промышленности многие лекарства применяются в виде эмульсий. Мази, используемые в качестве наружных средств, представляют собой эмульсии, в одну из фаз которых вводят ланолин, вазелин и другие вещества, а в другую – лекарственные или косметические препараты. Иногда в состав мази вводят небольшое количество порошка. В этом случае мази становятся сложной системой типа Т,Ж/Ж. Примером такой системы является губная помада. Ее основа – свежеприготовленный воск. Кроме того, в ее состав входят ПАВ, титановые белила, маскирующие природную окраску воска, и красители. Многие косметические препараты также являются эмульсиями – кремы, косметическое молочко и сливки, шампуни, бальзамы и т.д. В состав водостойкой туши включают вещества, образующие пленки, например, эмульсии поливинилацетата.

## 2.Аэрозоли: строение, получение, свойства, применение.

*Аэрозолями* называют свободнодисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых или жидких частиц. Отличие аэрозолей от лиозолей обусловлено, прежде всего, разреженностью и меньшей вязкостью дисперсионной газовой среды. Поэтому броуновское движение в аэрозолях происходит гораздо более интенсивно, а седиментация частиц идет значительно быстрее, чем в лиозолях. Другое существенное отличие аэрозолей от лиозолей заключается в том, что в газовой среде не может происходить электролитическая диссоциация и, следовательно, невозможно образование двойного электрического слоя (ДЭС) из ионов вокруг частиц. В связи с этими особенностями учение об аэрозолях развивалось в значительной мере самостоятельно своими собственными путями.

### *Классификация аэрозолей*

Аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы, по дисперсности и методам получения. Исходя из этого принципа, аэрозоли делят на *туманы (Ж/Г)* – дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, *дымы (Т/Г)* - системы с твердыми частицами и *пыли (Т/Г)* - системы с твердыми, но более крупными частицами.

Таблица 2.1 Классификация аэрозолей

Название системы	Тип системы	Размеры частиц, м	Способ получения
Дым	Т/Г	$10^{-9} - 10^{-5}$	конденсационный
Пыль	Т/Г	$>10^{-5}$	диспергационный
Туман	Ж/Г	$10^{-7} - 10^{-5}$	конденсационный
Смог	Ж,Т/Г	-	конденсационный

Таблица 2.2 Размеры частиц некоторых типичных аэрозолей

Название системы	Размер частиц, м
------------------	------------------

Туман (H <sub>2</sub> O)	$5 \cdot 10^{-7}$
Пыль природная	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$
Споры и пыльца растений	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Слоистые облака	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Дождевые облака	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
Туман (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Табачный дым	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Дым (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6}$

### **Способы получения аэрозолей**

Как и для лиозолей, способы получения аэрозолей делятся на *диспергационные* и *конденсационные*. Рассмотрим наиболее часто используемые диспергационные способы.

1. *Разбрызгивание раствора сжатым воздухом.* Этот способ один из самых старых. Для его осуществления используют пульверизаторы различных конструкций.

2. *Разбрызгивание в электрическом поле.* По этому способу аэрозоли получают распылением вещества из пульверизатора, соединенного с одним из полюсов источника электрического напряжения. Получающиеся аэрозоли достаточно устойчивы. В настоящее время выпускаются промышленные аппараты для получения аэрозолей лекарственных веществ таким способом.

3. *Разбрызгивание с помощью ультразвука.* Этот метод позволяет получить аэрозоли с высокой концентрацией дисперсной фазы. Его используют для получения аэрозолей водных растворов антибиотиков.

4. *Разбрызгивание жидкостей ультрацентрифугой.* Таким способом можно получать аэрозоли различных водных растворов в значительных объемах.

Диспергационные методы лежат в основе получения и использования многих важных материалов и препаратов. Это, например, получение порошков путем помола твердых материалов, разбрызгивание форсунками жидкого топлива (для интенсификации процессов горения), ядохимикатов для защиты растений от вредителей, лаков и красок при нанесении защитных покрытий и т.д. В природе с возникновением аэрозолей путем диспергирования связано образование пыли.

### **Оптические свойства**

Оптические свойства аэрозолей подчиняются, в общем, тем же законам, что и оптические свойства лиозолей. Так, светорассеяние аэрозолей описывается уравнением Рэлея

$$I_p = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{w^2}{\lambda^4} I_0, \quad (2.1)$$

где  $I_0$  и  $I_p$  – интенсивности падающего и рассеянного света соответственно;  $n_0$  и  $n_1$  – показатели преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы;  $v$  – частичная концентрация дисперсной системы;  $v$  – объем частицы,  $\lambda$  – длина волны падающего света.

### ***Молекулярно-кинетические свойства***

Принципиальное отличие аэрозолей от систем с жидкой дисперсионной средой заключается в том, что длина свободного пробега молекул в газе может быть больше размеров частиц дисперсной фазы. Согласно молекулярно-кинетической теории газов длину свободного пробега молекулы, равную среднему пути между столкновением ее с другими молекулами, вычисляют по уравнению

### **3.Пены: строение, получение, свойства, применение.**

*Жидкая пена* представляет собой систему, в которой дисперсной фазой является газ или пар, а дисперсионной средой – жидкость.

Часто дисперсной фазой служит воздух, пузырьки которого находятся в воде. К пенам относятся концентрированные и высококонцентрированные системы. Низкоконцентрированные системы (содержание дисперсной фазы менее 0.1%), в которых газовые пузырьки находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, называются *газовыми эмульсиями*. Примерами газовых эмульсий могут служить газированная вода, пиво, шампанское, содержащие пузырьки углекислого газа. Если пены по своему строению и свойствам очень схожи с концентрированными эмульсиями, то газовые эмульсии сходны с эмульсиями разбавленными.

### ***Строение пен***

Пены относятся к грубодисперсным системам - в момент возникновения пузырьки видны невооруженным глазом. При образовании пены ее ячейки имеют сферическую форму, которая с течением времени переходит в полиэдрическую. Характерной идеализированной фигурой ячеек является *пентагональный додекаэдр* - двенадцатигранник с пятиугольными гранями, имеющий 30 ребер и 20 вершин, где грани ячеек – тонкие жидкие пленки (рис. 3.12). Пленки жидкости, находящиеся между пузырьками, образуют так называемые треугольники Плато. В каждом ребре многогранника (рис. 3.13 а) сходятся три жидкие пленки, которые являются стенками пузырьков. Эти пленки образуют между собой углы, близкие к  $120^0$ . Сечение пленки жидкости пены по линии АА (рис. 3.12) показано на рис. 3.13 а.

### ***Способы получения***

Пены могут быть получены как диспергационными, так и конденсационными методами. Пена получается при барботаже газа в жидкость из узкого отверстия – струя газа разрывается и разбивается на пузырьки. Пена образуется и при механическом перемешивании газа с жидкостью, что можно наблюдать при флотации, стирке и других процессах. Применяют и *пеногене*

### ***Применение пен.***

Пенообразование и пены имеют большое практическое значение. Образование пены является положительным фактором при стирке. С помощью вспенивания и последующего удаления пены можно очищать некоторые жидкости от содержащихся в них поверхностно-активных примесей, переходящих в пену. Так, например, за время существования пены можно извлечь нефтяные загрязнения с поверхности моря. И, наоборот, пользуясь тем же приемом, из раствора можно извлекать содержащиеся в нем ценные ПАВ.

## **4.Порошки: строение, получение, свойства, применение.**

*Порошки* представляют собой свободнодисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, которая состоит из частиц размером от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  м. Порошки обычно полидисперсны. Проблема получения монодисперсных порошков не решена до настоящего времени.

Газообразный характер дисперсионной среды и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел. С другой стороны, поскольку площадь контактов между частицами порошка мала, в системе имеются каналы и пустоты, поэтому в целом порошки имеют капиллярную структуру.

### ***Классификация порошков***

Порошки классифицируют в зависимости от размеров частиц:

песок ..... $2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$  м

пыль..... $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$  м

пудра..... $< 2 \cdot 10^{-6}$  м.

### ***Размеры частиц***

Размеры первичных частиц порошков колеблются в очень широких пределах, поэтому порошки могут быть отнесены как к типичным коллоидным системам, так и к микрогетерогенным

### ***Способы получения***

В зависимости от свойств материала, назначения и экономических соображений порошки получают разными способами, которые подразделяют на физико-механические и физико-химические.

### ***Свойства порошков***

Порошки характеризуются такими свойствами, как насыпная плотность, слипаемость, сыпучесть (текучесть), гигроскопичность, смачиваемость и т.д. В зависимости от назначения того или иного порошка отдельные его свойства приобретают приоритетное значение.

### ***Применение порошков***

Многие вещества и материалы, применяемые в промышленности и сельском хозяйстве, а также пищевые продукты и промышленные товары являются порошками, например: пылевидное топливо, сажа, мука, сахар, какао, абразивы, сухие краски и пигменты, пиротехнические материалы, разнообразные строительные материалы (цемент, мел, известь), минеральные удобрения и инсектофунгициды, лекарственные препараты, моющие средства, парфюмерные и косметические изделия и т.д.

## **5. Суспензии: строение, получение, свойства, применение.**

*Суспензиями* называют микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой с размерами частиц выше, чем в золях, т.е. в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  м. Другими словами, суспензии представляют собой взвеси порошков в жидкостях. Наиболее грубодисперсные суспензии называют *взвесями* (диаметр частиц более  $10^{-4}$  м). Концентрированные суспензии называют *пастами, пульпами, илами*.

### ***Свойства суспензий***

Поскольку частицы суспензий обладают сравнительно большими размерами (они видимы в микроскоп), суспензии не обнаруживают осмотического давления и броуновского движения, они не способны к диффузии.

Суспензии одновременно поглощают и рассеивают свет. При этом в отличие от опалесцирующих золь суспензии проявляют мутность не только при боковом освещении, но и в проходящем свете. Однако суспензии, так же как и золи, способны проявлять двойное лучепреломление в потоке.

На поверхности частиц суспензии, так же как и на поверхности агрегатов в золях, образуется двойной электрический слой. Электрокинетический потенциал суспензий имеет величину того же порядка, что и  $\zeta$ -потенциал частиц типичных золь. Под действием электролитов суспензии коагулируют, т.е. их частицы слипаются, образуя агрегаты. Скорость коагуляции в суспензиях не зависит от теплового столкновения частиц и не может следовать закономерностям теории кинетики коагуляции Смолуховского. Она



связана в основном со свойствами поверхностных слоев. В определенных условиях в суспензиях, так же как и в золях, образуются пространственные *коагуляционные структуры*, способные к *синерезису* – самопроизвольному уменьшению объема системы с одновременным выделением из него дисперсионной среды.

### ***Применение суспензий***

Суспензии имеют исключительно большое значение в природе и технике, далеко превосходящее значение типичных золь с твердой дисперсной фазой. К суспензиям при достаточном содержании влаги относятся почвы и грунты; речная, морская и озерная вода; глиняное тесто, используемое в керамическом производстве; цементные и известковые растворы, применяемые в строительном деле. Суспензиями являются взвеси пигментов в органических средах, применяющихся в качестве масляных красок и цветных лаков, взвеси графита и угля, используемые для создания центров кристаллизации с целью предотвращения образования накипи в котлах и т.д. В химической промышленности с суспензиями приходится встречаться при получении солей в микрокристаллическом виде, при производстве катализаторов и удобрений.

## 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 2.1 Лабораторная работа №1 (2 часа).

**Тема:** «Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных газов»

#### 2.1.1 Цель работы: изучить основные понятия химии

#### 2.1.2 Задачи работы:

1. Использовать общую характеристику растворов.
2. Применить теории растворов.
3. Сравнить идеальные и реальные растворы.
4. Изучить особенности газообразного состояния.
5. Применить газовые законы.

#### 2.1.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.
2. Краткий справочник физико-химических величин

#### 2.1.4 Описание (ход) работы:

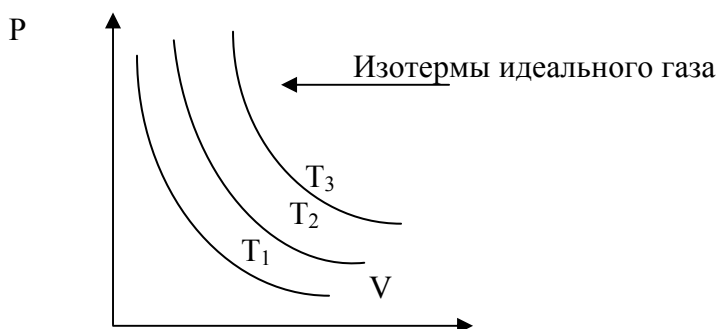
##### Газовые законы

Наиболее важными величинами в определении физического состояния газа являются давление, температура и объем. Они связаны между собой в определенной зависимости через газовые законы. Газы, которые подчиняются газовым законам, называются идеальными газами (это такие газы, у которых можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и собственным объемом его молекул). Идеальный газ – это теоретическая модель газообразного состояния, которая основана на следующих допущениях: частицы газа представляют собой материальные точки, частицы газа друг с другом не взаимодействуют.

##### Закон Бойля-Мариотта

*При постоянной температуре, объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым находится газ.*

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{const} \quad \text{или} \quad P_1/P_2 = V_2/V_1$$



Следствия из закона Бойля-Мариотта:

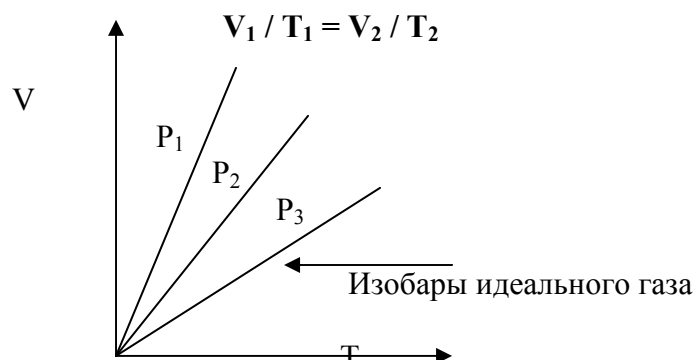
- плотность газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа:  $\rho_1/\rho_2 = P_1/P_2$
- давление газа при данной температуре прямо пропорционально его концентрации:  $P_1/P_2 = c_1/c_2$

##### Закон Гей-Люссака

*При постоянном давлении изменение температуры на 1<sup>0</sup>C изменяет объем данного количества газа на 1/273 часть от того объема, который газ занимал при 0<sup>0</sup>C*

$$V_t = V_0 + 1/273 V_0 t$$

*При постоянном давлении объемы данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам*



### **Закон Шарля**

*При постоянном объеме давление данного количества газа прямо пропорционально абсолютным температурам*



### **Уравнение Менделеева-Клапейрона**

Вывод данного уравнения основан на объединении законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака

$$pV = \nu RT$$

Для газов, существующих в природе реально (реальные газы), характерны некоторые отступления от газовых законов. Реальный газ отличается от идеального существованием взаимодействия между частицами. У них число ударов о стенку сосуда больше, чем число ударов, вычисленное для идеальных газов.

Отклонение от закона Бойля-Мариотта: при постоянной температуре произведение  $pV$  не является величиной постоянной.

Отклонение от закона Гей-Люссака: для реальных газов коэффициент термического расширения  $\neq 1/273$ .

Отклонение от закона Авогадро: объем 1 моля реального газа при н. у. не равен 22,4 л.

Отклонение от уравнения Менделеева-Клапейрона: не описываются этим уравнением. Поэтому Ван-дер-Ваальс ввел поправку

$$(V - b) (p + a / V^2) = RT$$

**b** – несжимаемый объем

**a** – величина, постоянная для данного газа.

### **Газовые смеси**

в газовых смесях каждый газ ведет себя независимо от свойств остальных газов. Газовые смеси подчиняются **закону парциальных давлений (закон Дальтона)**:

*Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений.*

**Парциальное давление** – это давление, которое оказал бы данный газ, входящий в состав смеси, если он один будет занимать объем всей смеси.

$$P_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Для определения парциального давления можно воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона

$$P_{\text{общ}} V_{\text{общ}} = RT \cdot \sum \nu \quad (1)$$

$$p_1 V_{\text{общ}} = \nu_1 RT \quad (2)$$

Разделим первое уравнение на второе:

$$p_1 = \frac{\nu_1}{\sum \nu} P_{\text{общ}}$$

Таким образом, парциальное давление газа равно его молярной доле смеси, умноженной на общее давление смеси.

Данный закон применим к идеальным газам. Реальные газы обнаруживают отклонения.

## **2.2 Лабораторная работа №2 (2 часа).**

**Тема:** Агрегатные состояния вещества: свойства идеальных и реальных растворов.

Буферные растворы

**2.2.1 Цель работы:** Изучить свойства растворов неэлектролитов и электролитов

### **2.2.2 Задачи работы:**

1. Рассчитать осмотическое давление растворов.
2. Рассчитать температуру замерзания и кипения растворов.
3. Применить закон Вант-Гоффа и второй закон Рауля
4. Использовать теории: Аррениуса, Дебая-Хюккеля.
5. Оперировать понятиями: термодинамическая константа диссоциации, активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
6. Рассчитать концентрации растворов.
7. Приготовить буферный раствор с заданным значением pH;
8. экспериментально измерить pH приготовленного и разбавленного раствора;
9. изучить свойства буферного раствора при действии сильных кислот и щелочей;
10. рассчитать теоретические значения pH.

### **2.2.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.
2. Краткий справочник физико-химических величин
3. Таблица растворимости.
4. 0,1 н растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,
5. стандартные растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ ,
6. пробирки,
7. пипетки на 1, 5 и 10 мл

### **2.2.4 Описание (ход) работы:**

1. Рассчитайте пользуясь правилом Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора при 20 °С, если в литре его находится 18 г глюкозы.

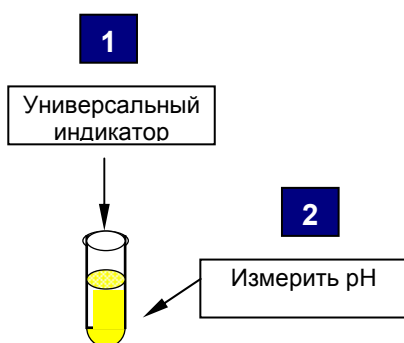
2. Осмотическое давление водного раствора гемоглобина, содержащего 32 г/л при 17 °С, равно 43,84 кПа. Найти относительную молекулярную массу гемоглобина.
3. Раствор, содержащий в 100 мл нитрат бария массой 11,07 г, изотоничен с раствором глюкозы молярной концентрации 0,912 моль/л. Вычислить кажущуюся степень диссоциации  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в этом растворе.
4. Определите, при какой температуре замерзнет раствор хлорида цинка моляльностью 0,01 моль/кг. Кажущаяся степень диссоциации соли равна 87%. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86 К·кг/моль.
5. Раствор содержащий в воде массой 25 г бензойную кислоту массой 0,608 г, кипит при 100,104 °С. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0,512 К·кг/моль. К слабым или сильным электролитам относится бензойная кислота?
6. Что такое кажущаяся степень электролитической диссоциации? Какие коэффициенты введены в теории сильных электролитов?

#### Буферные растворы

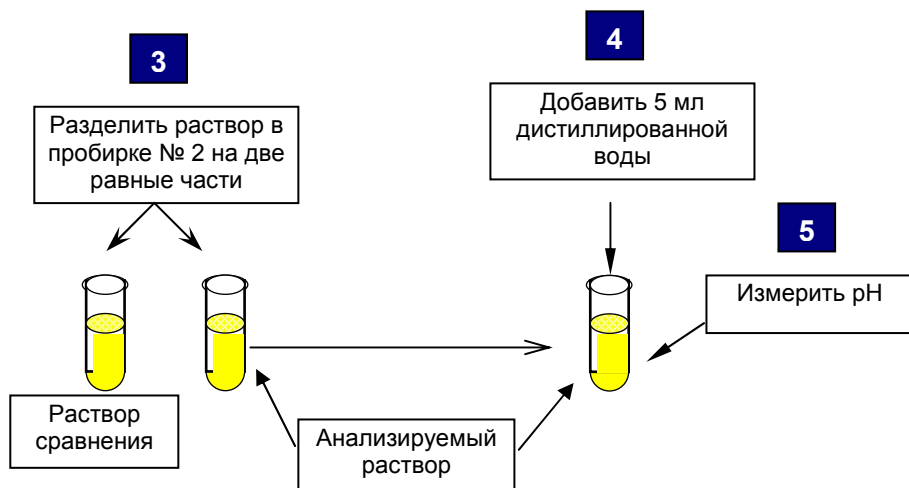
Готовятся три буферных раствора. Для этого в каждую из трех пробирок приливают определенное количество уксусной кислоты и ацетата натрия исходя из данных таблицы.

№	Объем $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 н, мл	Объем $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1 н, мл	Измеренное значение pH	Вычисленное значение pH
1	1	9		
2	5	5		
3	9	1		

Растворы тщательно перемешиваются. В каждую пробирку добавляется 2-3 капли универсального индикатора. Измеряем значение pH по цветной шкале универсального индикатора. Полученные данные заносятся в таблицу.

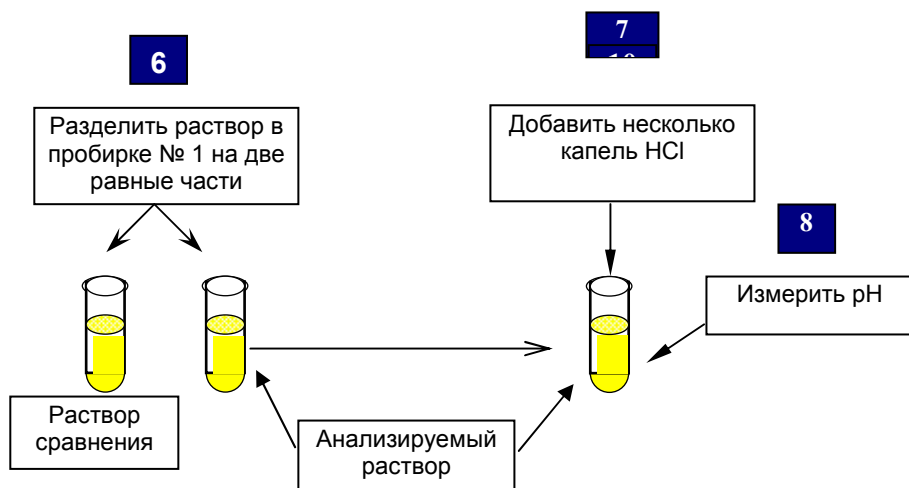


Раствор №2 делится на две равные части по 5 мл. В одну из пробирок добавляем 5 мл дистиллированной воды



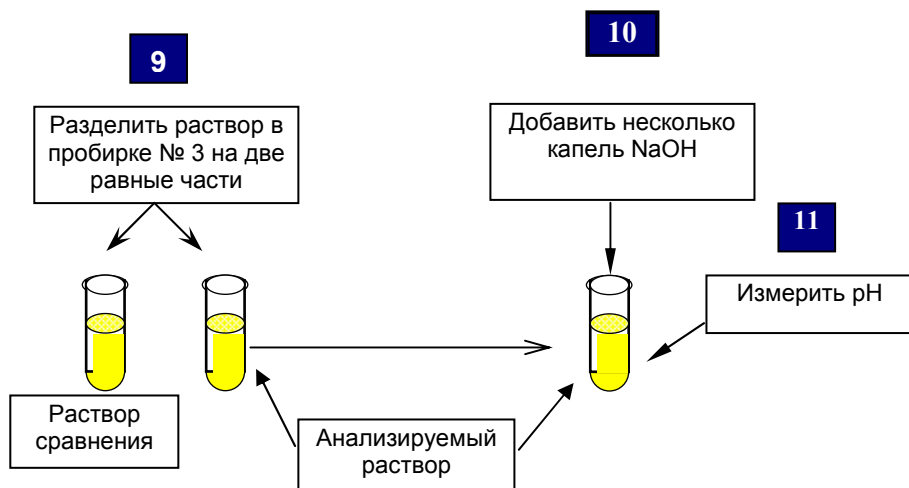
Наблюдения: \_\_\_\_\_

Раствор №1 делится на 2 равные части по 5 мл. В одну из пробирок добавляем несколько капель раствора HCl:



Наблюдения \_\_\_\_\_

Раствор №3 делится на 2 равные части по 5 мл. В одну из пробирок добавляем несколько капель раствора NaOH:



Наблюдения \_\_\_\_\_

---



---

Рассчитайте теоретические значения pH по формуле для кислотного буферного раствора. При одинаковых концентрациях кислот и их солей в формулу подставляются их объемы.  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5}$ . Полученные данные занесите в таблицу.

Сделайте вывод о свойствах буферных систем

### 2.3 Лабораторная работа №3 (6 часа).

**Тема:** Основы термохимии и термодинамики химических процессов

#### 2.3.1 Цель работы: Изучить методы определения тепловых эффектов

химических реакций

#### 2.3.2 Задачи работы:

1. Измерить максимальное количество теплоты, выделяющееся в ходе реакции нейтрализации;.

2. сравнить теоретическое значение теплового эффекта реакции с экспериментальным.....

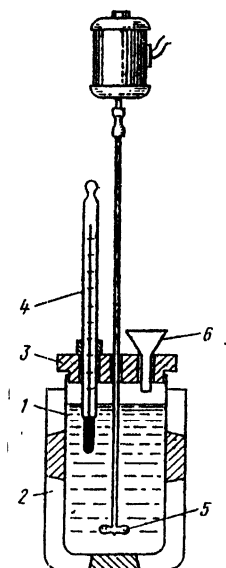
#### 2.3.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. термометр
2. термостат
3. два сухих стакана на 100 мл
4. 1 н растворы NaOH и HCl
5. мерный цилиндр на 25 мл

#### 2.3.4 Описание (ход) работы:

Определить тепловой эффект реакции нейтрализации

В сухой стакан налить 25 мл 1 н раствора щелочи, опустить в него термометр и через 10 минут измерить температуру с точностью 0,1°C. Во второй сухой стакан налить 25 мл 1 н раствора соляной кислоты. Быстро прилить раствор кислоты в раствор щелочи. Осторожно помешивая смесь термометром заметить максимальную температуру раствора в момент сливания с точностью 0,1°C.



Полученные данные занести в таблицу.

Теоретическое значение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью равно 57,4 кДж.

Теплоемкость раствора	Плотность раствора	Общий объем смеси	Начальная температура	Максимальная температура	$\Delta T$	$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{эксп}}$	% ошибки

#### 2.4 Лабораторная работа №4 (4 часа).

**Тема:** Химическая кинетика.

**2.4.1 Цель работы:** Изучить кинетику реакции гидролиза тростникового сахара

**2.4.2 Задачи работы:**

1. Определить константы скорости при двух различных температурах.
2. Рассчитать энергию активации

**2.4.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. поляриметр полутеневой;
2. водяной термостат вместимостью 1 л;
3. три колбы вместимостью 50 мл;
4. одна колба вместимостью 50 мл с длиной узкой шейкой;
5. одна мерная колба вместимостью 50 мл;
6. куски фильтровальной бумаги размером (10x10) см<sup>2</sup>;
7. две бюретки вместимостью 25 мл;
8. термометр от 273 К до 323 К с ценой деления 0,1 град.;
9. электрическая плитка;
10. раствор сахарозы концентрации 10-20 мас. доли, %;



11. раствор HCl концентрации 1 моль/л.

#### 2.4.4 Описание (ход) работы:

Изучение кинетики реакции гидролиза тростникового сахара

Устанавливают заданную температуру водяного термостата поддерживают ее в пределах  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  добавлением теплой или холодной воды.

Из исходного раствора готовят раствор заданной концентрации. Если раствор мутный его фильтруют.

Определяют угол вращения плоскости поляризации в момент начала реакции  $\alpha_0$ . Для этого 20 мл исходного раствора сахарозы наливают в сухую колбу вместимостью 50 мл и выдерживают в термостате 10 мин. Затем чистую поляризметрическую трубку ополаскивают и наполняют этим раствором. При наполнении трубки следят за тем, чтобы в нее не попал воздух, так как его присутствие мешает определению угла вращения. Трубку держат вертикально, заполняя ее так, чтобы образовался выпуклый мениск, после этого осторожно сбоку надвигают покровное стекло и навинчивают прижимную обойму. При этом проверяют, не подтекает ли трубка. Заполненную трубку помещают в поляриметр в положение ближайшее к окуляру, и измеряют угол вращения  $\alpha_0'$ , а  $\alpha_0 = \alpha_0'/2$ , так как при определениях  $\alpha_t$  раствор сахарозы разбавляется в два раза.

Определяют  $\alpha_t$ . В сухую колбу вместимостью 50 мл отмеряют из бюретки 25 мл сахарозы. В другую такую же колбу помещают 25 мл HCl концентрации 0,1 моль/л. Обе колбы выдерживают в термостате 10-15 мин при температуре опыта, после чего сливают вместе оба раствора и перемешивают, переливая из колбы в колбу. Момент смешения – время начала реакции – отмечают по часам с точностью до 1 мин. Этому моменту соответствует  $\alpha_0$ .

Поляризметрическую трубку, освобожденную от раствора сахарозы, ополаскивают полученным раствором, заполняют им и термостатируют через заданные интервалы времени. Трубку вынимают из термостата, вытирают покровные стекла и измеряют угол вращения  $\alpha_t$ . Всего проводят 6-8 измерений.

Результаты измерений заносят в таблицу:

№ измерения	Время астрономическое	Время от начала реакции t, мин	Угол вращения, $\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_0$		

#### 2.5 Лабораторная работа №5 (4 часа).

Тема: Катализ

### **2.5.1 Цель работы: изучить закономерности катализа**

### **2.5.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть понятие энергия активации
2. Провести расчет энергии активации
3. Объяснить закономерности катализа.

### **2.5.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева
2. Таблица растворимости
3. Справочные материалы

### **2.5.4 Описание (ход) работы:**

1. Оцените энергию активации некоторой химической реакции, если значения констант скоростей равны 83,9 и 407 при температурах 600 и 645 К соответственно.
2. Для реакции омыления уксусноэтилового эфира при большом избытке воды константа скорости при 20 °С равна 0,00099 мин<sup>-1</sup>, а при 40 °С ее величина составляет 0,00439 мин<sup>-1</sup>. Определить энергию активации и константу скорости реакции при 30 °С.

## **2.6 Лабораторная работа №6 (2 часа).**

**Тема:** Фотохимия

### **2.6.1 Цель работы: изучить основные стехиометрические законы**

### **2.6.2 Задачи работы:**

1. Рассмотреть законы: Гротгуса и Эйнштейна.
2. Рассмотреть понятие - Квантовый выход реакции.
3. Провести количественный расчет

### **2.6.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева
2. Таблица растворимости
3. Справочные материалы

### **2.6.4 Описание (ход) работы:**

1. Растениями за один день усвоено 200 кг углерода на 1 га. Какой объем CO<sub>2</sub> был при этом переработан растениями?
2. На основании анализа установлено, что сахарная свекла на 1 га в день дает привес биомассы 100 кг. Считая, что в этом количестве около 30% углерода, рассчитайте, сколько литров CO<sub>2</sub> усвоено и сколько при этом выделилось кислорода?
3. Рассчитайте количество воздуха, содержание в котором CO<sub>2</sub> составляет 0,033 объемных %, необходимое для выработки растениями за счет фотосинтеза 1 кг глюкозы.
4. В процессе дыхания человечество выделяет в атмосферу  $2,6 \times 10^{14}$  л CO<sub>2</sub> в год. Какую долю составляет это количество от усвояемого растениями в процессе фотосинтеза углекислого газа, если количество усвоенного растениями углерода составляет 25,1 млрд. т?

## **2.7 Лабораторная работа №7 (2 часа).**

**Тема:** Электропроводность растворов электролитов.

### **2.7.1 Цель работы:** Изучить методы определения удельной электрической проводимости

### **2.7.2 Задачи работы:**

1. Измерить сопротивление растворов;

2. рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость;
3. определить  $\lambda^\infty$ ;
4. рассчитать коэффициент электрической проводимости.
5. Измерить сопротивление растворов;
6. рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость;
7. определить  $\lambda^\infty$ ; рассчитать коэффициент электрической проводимости.

### 2.7.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. Кондуктометр;
2. термостат;
3. кондуктометрическая ячейка;
4. растворы исследуемых электролитов известной концентрации;
5. дистиллированная вода;
6. мерные колбы вместимостью 100 мл;
7. стаканы вместимостью 100 мл.

### 2.7.4 Описание (ход) работы:

*Исследование эквивалентной электрической проводимости от концентрации*

Готовят 4-5 растворов сильного электролита в интервале концентрации 0,05-0,001 М посредством последовательного разбавления. Например, если требуется приготовить из 0,1 М раствора 0,05 М раствор, то следует разбавить исходный 0,1 М раствор в 2 раза. Измеряют электрическую проводимость растворов, начиная с наиболее разбавленного

№	C, моль/л	Сопротивление R, Ом	УЭП, См/м	Эквивалентная ЭП, См×м <sup>2</sup> /моль

## 2.8 Лабораторная работа №8 (4 часа).

**Тема:** Электрохимия

**2.8.1 Цель работы:** Изучить методы потенциометрическое титрование.

### 2.8.2 Задачи работы:

1. Провести потенциометрическое титрование слабой кислоты и смеси слабой и сильной кислот.

### 2.8.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. стаканы вместимостью 100 мл.
2. pH-метр ;
3. электроды стеклянный и хлорсеребрянный ;
4. стакан для титрования вместимостью около 50 мл;
5. магнитная мешалка и якорь магнитной мешалки;
6. бюретка на 25 мл;
7. анализируемый раствор слабой кислоты CH<sub>3</sub>COOH
8. раствор смеси сильной HCl и слабой CH<sub>3</sub>COOH кислот;
9. стандартный раствор NaOH

#### 2.8.4 Описание (ход) работы:

Потенциометрическое титрование слабой кислоты и смеси слабой и сильной кислот.

Включают pH-метр для прогрева. Анализируемый раствор слабой кислоты в стакане для титрования ставят на магнитную мешалку. Опускают в раствор электроды и якорь магнитной мешалки. Подключают электроды к соответствующим клеммам pH-метра. Заполняют бюретку титрантом и устанавливают ее так, чтобы носик бюретки находился на 2-3 см выше уровня титруемого раствора. Титрование начинают с измерения ЭДС элемента с раствором кислоты (методику измерения ЭДС на pH-метре 673-М см. в инструкции). Затем добавляют по 2 мл титранта (приблизительно до 15 мл), после чего переходят на порции 1 мл. После прибавления каждой порции раствора титруемую жидкость перемешивают и выжидают некоторое время (около 2 мин.) для достижения равновесия. Измеряют ЭДС и записывают результат в таблицу. Когда после добавления порции в 1 мл изменение ЭДС станет более существенным, переходят на порции в 0,2 мл. В области точки эквивалентности значения ЭДС изменяются скачкообразно. После достижения точки эквивалентности делают еще 3-4 измерения, добавляя титрант по 0,2 мл.

Аналогичным способом титруют смесь сильной и слабой кислот. Графически находят две точки титрования, построив график на миллиметровой бумаге

#### 2.9 Лабораторная работа №9 (4 часа).

**Тема:** Поверхностные явления: адсорбция, адгезия, поверхностное натяжение..

##### 2.9.1 Цель работы: Изучить адсорбцию уксусной кислоты на угле

##### 2.9.2 Задачи работы:

1. Рассчитать удельную адсорбцию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на угле;
2. построить изотермы адсорбции;
3. графически определить константы уравнения Фрейндлиха и проверить его применимость к адсорбции органических кислот на угле

##### 2.9.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. 12 плоскодонных колб вместимостью 100 мл с резиновыми пробками ;
2. 6 стеклянных воронок;
3. пипетки вместимостью 25 и 10 мл;
4. стеклянная палочка фарфоровая ступка;
5. березовый активированный уголь марки БАУ или таблетки карболена;
6. бумажные фильтры;
7. раствор уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/л;
8. раствор фенолфталеина;
9. фарфоровая ступка

##### 2.9.4 Описание (ход) работы:

**Приготовить 100 мл 0,1М раствора хлорида натрия**

Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле

Из исходного раствора уксусной кислоты готовят последовательным разбавлением вдвое 6 растворов по 50 мл каждого. Объемы растворов и воды отмеряют с помощью пипеток вместимостью 25 мл.

На весах отвешивают 6 навесок активированного угля (по 1-4 г, согласно варианту задания), предварительно растёртого в ступке.

В каждую колбу с раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  вносят навеску угля и закрывают пробкой. Растворы с углем тщательно перемешивают или помещают на качалку для встряхивания примерно на 10 мин. Затем оставляют стоять на 40-50 мин, периодически взбалтывая суспензию угля для достижения адсорбционного равновесия. Определяют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты. Для этого в три колбы отмеряют пипеткой или бюреткой по 10 мл исходного раствора кислоты и титруют раствором  $\text{NaOH}$  концентрации 0,1 моль/л в присутствии фенолфталеина. Из трех значений находят средний результат.

По истечении заданного времени адсорбции суспензию угля отфильтровывают через фильтры, смоченные растворителем, в конические колбы вместимостью 100 мл. Первые порции фильтратов (10-15 мл) отбрасывают, так как в них концентрация кислоты может быть понижена за счет адсорбции фильтровальной бумагой. Концентрацию равновесного раствора кислоты  $C_{\text{равн}}$  в фильтратах определяют так же, как и  $C_{\text{исх}}$ . Из результатов трех определений находят средний для каждого раствора.

Экспериментальные данные заносятся в таблицу

Адсорбент:

Адсорбат:

До адсорбции		После адсорбции			
№	Концентрация кислоты $C_0$	Объем фильтрата для титрования, мл	Концентрация титрующей щелочи	Средний объем щелочи, мл	Концентрация кислоты $C_{\text{равн}}$ , моль/л

Для определения количества адсорбированной кислоты  $x$  необходимо знать ее содержание в 50 мл раствора до адсорбции (ммоль/л), которое находят по формуле

$$a = C_0 \cdot 50$$

а также содержание кислоты (ммоль/л) в 50 мл после адсорбции:

$$b = C_{\text{равн}} \cdot 50$$

Равновесные концентрации кислот (ммоль/л) вычисляют по данным титрования:

$$C_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}}{V_{\text{кислоты}}}$$

Где  $C_{\text{щелочи}}$  и  $V_{\text{щелочи}}$  – концентрация и объем щелочи, пошедший на титрование;  $V_{\text{кислоты}}$  – объем раствора кислоты, взятый для титрования.

Количество (ммоль/л) адсорбированной кислоты

$$x = a - b$$

Разделив  $x$  на массу угля  $m$ , находят удельную адсорбцию (моль/кг) для каждого раствора кислоты:

$$\Gamma = \frac{x}{m}$$

№	$C_0$	$C_{\text{равн}}$	$m$ , г	$a$	$b$	$x=a-b$	$(x/m)$

На основе результатов опыта и расчетов строят график изотермы адсорбции  $x/m = f(C_{\text{равн}})$

## 2.10 Лабораторная работа №10 (4 часа).

Тема: Дисперсные системы. Лиофобные золи (коллоидные растворы): строение, свойства, получение.

### 2.10.1 Цель работы: Изучить свойства способы получения золь.

#### 2.10.2 Задачи работы:

1. Приготовить 4-5 золь разными методами;
2. определить знак заряда коллоидных частиц;
3. подтвердить коллоидную природу полученных растворов;
4. написать формулы мицелл

#### 2.10.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:

1. колбы вместимостью 100 мл;
2. стаканы химические вместимостью 100 мл;
3. бюретки; набор пипеток; воронки пробирочные;
4. стеклянные палочки;
5. штатив с пробирками;
6. фильтровальная бумага;
7. растворы реактивов:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$

#### 2.10.4 Описание (ход) работы:

*Получение и свойства золь*

1. Золь гексацианоферрата(II) –железа (III) калия (берлинская лазурь):

К 20 мл воды добавляют 2-3 капли насыщенного на холоду раствора  $\text{FeCl}_3$ , а затем при взбалтывании – 1 каплю раствора гексацианоферрата(II) калия. Образуется золь сине-зеленого цвета.

уравнение реакции:

---

Строение мицеллы:

---

---

2. Золь иодида серебра

К 50 мл воды добавляют 5 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  а затем по каплям, при взбалтывании 0,5 мл раствора  $\text{KI}$ . Образуется золь голубоватого цвета

уравнение реакции:

---

Строение мицеллы:

---

---

3. Золь гидроксида железа(III)

К 20 мл кипящей воды добавляют 1-2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется золь вишнево-красного цвета.

уравнение реакции:

---

Строение мицеллы:

---

**2.11 Лабораторная работа №11 (4 часа).**

**Тема:** Устойчивость и коагуляция коллоидно-дисперсных систем

**2.11.1 Цель работы:** Изучить коагуляцию зольей электролитами.

**2.11.2 Задачи работы:**

1. приготовить заданный золь;
2. провести коагуляцию тремя электролитами, содержащими ионы-коагуляторы разной величины зарядности;
3. вычислить пороги коагуляции для каждого электролита и их соотношения;
4. проверить выполнение правила Шульце-Гарди.

**2.11.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. Бюретки;
2. плоскодонные колбы на 250 мл;
3. пипетки вместимостью 5 и 10 мл;
4. раствор золя;
5. растворы электролитов-коагуляторов

**2.11.4 Описание (ход) работы:**

*Определение порогов коагуляции*

Определяют порог коагуляции титрованием золя раствором электролита. Для этого в три колбочки для титрования отмеряют по 10 мл золя. В бюретку наливают раствор хлорида натрия  $\text{NaCl}$  и начинают титровать до помутнения или образования хлопьев. Отмечают визуальные признаки коагуляции и фиксируют по бюретке отвечающий ей

объем электролита. Опыт повторяют еще два раза. Затем аналогично проводят коагуляцию электролитами, содержащими двух- и трехзарядные ионы-коагуляторы.

Экспериментальные данные заносят в таблицу

Электролит (формула)	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита, мл	Порог коагуляции, ммоль/л

Рассчитывают Порог коагуляции

## 2.12 Лабораторная работа №12 (4 часа).

**Тема:** Лиофильные золи: растворы высокомолекулярных соединений. Гели. Студни.

**2.12.1 Цель работы:** Изучить свойства растворов высокомолекулярных соединений.

**2.12.2 Задачи работы:**

1. Определить значение изоэлектрической точки желатина по данным набухания;

**2.12.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. сухая желатина;
2. проволока;
3. пять коротких пробирок;
4. буферные растворы с различными значениями pH;
5. торсионные весы;
6. pH-метр;
7. фильтровальная бумага;
8. стакан для определения pH растворов

**2.12.4 Описание (ход) работы:**

*Определение изоэлектрической точки ВМВ по данным набухания*

Определяют изоэлектрическую точку желатина по набуханию. Взвешивают на торсионных весах 5 отрезков проволоки длиной 7-8 см. Затем прикрепляют к ним кусочки сухой желатины и снова взвешивают. По разности масс определяют массу сухой желатины. Помещают в пять коротких пробирок по одному кусочку желатины, подвешивая его на проволочке и закрепляя за края пробирки; заполняют пробирки буферными растворами с различными значениями pH (кусочки желатины должны быть полностью погружены в раствор). Измеряют pH буферных растворов на pH-метре. Через определенное время (1 час) вынимают проволочки с набухшей



желатиной и помешают на фильтровальную бумагу, которая впитывает излишек раствора. Через 2-3 минуты взвешивают набухшую желатину. Результаты измерений заносят в таблицу.

Расчитывают степень набухания

Строят график зависимости степени набухания желатины от pH среды. По графику определяют изоэлектрическую точку.

### **2.13 Лабораторная работа №13 (4 часа).**

**Тема:** Микрогетерогенные системы: эмульсии, аэрозоли, пены, порошки, суспензии, пасты

**2.13.1 Цель работы:** Изучить влияние различных факторов на устойчивость пены

**2.13.2 Задачи работы:**

1. Получить пены диспергационными методами в присутствии различных пенообразователей.

**2.13.3 Перечень приборов, материалов, используемых в лабораторной работе:**

1. Мерные колбы вместимостью 50 мл;
2. стаканы химические вместимостью 100 мл;
3. пипетки на 10 см<sup>3</sup>
4. цилиндр емкостью 50-100 см<sup>3</sup>
5. 0,02 моль/л раствор олеата натрия (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa)
6. секундомер

**2.13.4 Описание (ход) работы:**

#### **Зависимость устойчивости пены от концентрации пенообразователя – коллоидного ПАВ**

В качестве коллоидного раствора ПАВ используется 0,02 моль/л раствор олеата натрия (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa). Из исходного раствора олеата натрия готовят в мерных колбах на 50мл пять растворов меньшей концентрации путем последовательного разбавления вдвое. Например, в одну из пронумерованных мерных колб вносят 25мл исходного раствора олеата натрия и доводят объем раствора до метки, добавляя дистиллированную воду. При этом получают раствор с концентрацией в 2 раза меньше, чем исходного раствора – 0,01М. В следующую колбу вносят 25мл 0,01М раствора олеата натрия, в третью колбу вносят 25 мл второго раствора олеата натрия и т.д. Таким образом готовят 0,01М, 0,005М, 0,0025М, 0,00125М и 0,000625М растворы олеата натрия.

В цилиндр емкостью 50-100 см<sup>3</sup> с помощью мерной пипетки вносят 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора с наименьшей концентрацией (оставшийся раствор оставляют для следующего опыта 4.2), закрывают цилиндр пробкой. Встряхивают содержимое цилиндра в течение 20с. После прекращения встряхивания включают секундомер, одновременно отмечая объем содержимого цилиндра V и объем оставшейся жидкости под слоем пены V<sub>ост</sub>. Максимальный объем пены V<sub>п</sub> вычисляют по уравнению:

$$V_{п} = V - V_{ост},$$

Отмечают время, за которое максимальный объем пены уменьшится вдвое  $\tau_{1/2}$ .

Затем опыт повторяют с каждым из приготовленных растворов. Результаты измерений записывают в таблицу 16.

Расчитывают кратность пены по уравнению:

$$\beta = V_{\text{П}}/V_{\text{Ж}},$$

где  $V_{\text{П}}$  – максимальный объем пены;

$V_{\text{Ж}} = V_0 - V_{\text{ОСТ}}$ ;

$V_0$  – исходный объем жидкости; в данном опыте  $V_0 = 10 \text{ см}^3$ .

Значения кратности пены вносят в таблицу 16.

Таблица 16 – Зависимость устойчивости пены от концентрации  
олеата натрия

№ кол-бы	Концентрация $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ , моль/л	$V$ , $\text{см}^3$	$V_{\text{ОСТ}}$ , $\text{см}^3$	$V_{\text{П}}$ , $\text{см}^3$	$\tau_{1/2}$ , с	$\beta$
1						
2						
3						
4						
5						

По результатам опыта строят графики:

- 1) зависимости максимального объема пены от концентрации олеата натрия;
- 2) зависимости кратности пены от концентрации олеата натрия;
- 3) зависимости времени разрушения половины объема пены  $\tau_{1/2}$  от концентрации олеата натрия.

Делают вывод о влиянии концентрации коллоидного раствора ПАВ на устойчивость пены.