

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра экологии, безопасности жизнедеятельности и химии**

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной работе

\_\_\_\_\_ Е.И. Луковникова

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ**

**Б1.В.ДВ.10.01**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ**

**05.03.06 Экология и природопользование**

**ПРОФИЛЬ ПОДГОТОВКИ**

**Экология**

Программа академического бакалавриата

Квалификация (степень) выпускника: бакалавр

## СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

	Стр.
<b>1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ .....</b>	3
<b>2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ .....</b>	3
<b>3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ</b>	
3.1 Распределение объёма дисциплины по формам обучения.....	4
3.2 Распределение объёма дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости .....	4
<b>4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ .....</b>	
4.1 Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий .....	5
4.2 Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам .....	5
4.3 Лабораторные работы.....	7
4.4 Практические занятия.....	7
4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат .....	7
<b>5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ .....</b>	8
<b>6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ</b>	9
<b>7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ.....</b>	9
<b>8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО – ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ» НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ .....</b>	10
<b>9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ.....</b>	11
9.1 Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ.....	12
9.2 Методические указания для обучающихся по выполнению практических работ.....	33
<b>10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ .....</b>	84
<b>11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ .....</b>	84
<b>Приложение 1. Фонд оценочных средств для проведения промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине.....</b>	85
<b>Приложение 2. Аннотация рабочей программы дисциплины .....</b>	92
<b>Приложение 3. Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе .....</b>	93
<b>Приложение 4. Фонд оценочных средств для текущего контроля успеваемости по дисциплине.....</b>	94

### 1. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБУЧЕНИЯ ПО

## ДИСЦИПЛИНЕ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

### Вид деятельности выпускника

Дисциплина охватывает круг вопросов, относящихся к производственно-технологическому и научно-исследовательскому виду профессиональной деятельности выпускника в соответствии с компетенциями и видами деятельности, указанными в учебном плане.

### Цель дисциплины

изучение положений физической и коллоидной химии, лежащих в основе протекания различных физико-химических процессов.

### Задачи дисциплины

состоят в том, чтобы ознакомить студентов с методами физической и коллоидной химии, их математическим аппаратом.

Код компетенции	Содержание компетенций	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине
ПК-2	владением методами отбора проб и проведения химико-аналитического анализа вредных выбросов в окружающую среду, геохимических исследований, обработки, анализа и синтеза производственной, полевой и лабораторной экологической информации, методами составления экологических и техногенных карт, сбора, обработки, систематизации, анализа информации, формирования баз данных загрязнения окружающей среды, методами оценки воздействия на окружающую среду, выявлять источники, виды и масштабы техногенного воздействия	<b>знать:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– основные закономерности физической и коллоидной химии в объеме, необходимом для освоения химических основ в экологии и природопользовании;</li></ul> <b>уметь:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– определять возможность и направление протекания физико-химических процессов;</li><li>– пользоваться характеристическими функциями для расчета равновесных параметров изучаемой системы;</li></ul> <b>владеть:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>– навыками выполнения физико-химического анализа.</li></ul>

## 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Дисциплина Б1.В.ДВ.10.01 Теоретические основы физико-химических процессов относится к вариативной части. Дисциплина базируется на знаниях, полученных при изучении дисциплин Химия, Аналитическая химия.

Дисциплина Теоретические основы физико-химических процессов представляет собой основу для изучения в последующем дисциплины Инструментальные методы контроля качества среды обитания.

Такое системное междисциплинарное изучение направлено на достижение требуемого ФГОС уровня подготовки по квалификации бакалавр.

### 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ДИСЦИПЛИНЫ

#### 3.1. Распределение объема дисциплины по формам обучения

Форма обучения	Курс	Семестр	Трудоемкость дисциплины в часах					Курсовая работа (проект), контрольная работа, реферат, РГР	Вид промежуточной аттестации	
			Всего часов (с экз.)	Аудиторных часов	Лекции	Лабораторные работы	Практические занятия			Самостоятельная работа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Очная</b>	3	6	144	68	17	34	17	49	-	экзамен
<b>Заочная</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Заочная (ускоренное обучение)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Очно-заочная</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

#### 3.2. Распределение объема дисциплины по видам учебных занятий и трудоемкости

Вид учебных занятий	Трудоемкость (час.)	в т.ч. в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)	Распределение по семестрам, час
			6
1	2	3	4
<b>I. Контактная работа обучающихся с преподавателем (всего)</b>	68	24	68
Лекции (Лк)	17	12	17
Лабораторные работы (ЛР)	34	12	34
Практические занятия (ПЗ)	17	-	17
<b>II. Самостоятельная работа обучающихся (СР)</b>	49	-	49
Подготовка к лабораторным работам	12		12
Подготовка к практическим занятиям	10	-	10
Подготовка к экзамену в течение семестра	27	-	27
<b>III. Промежуточная аттестация экзамен</b>	27	-	27
Общая трудоемкость дисциплины	144 час.		144
	зач. ед.		4
		4	4

#### 4. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

##### 4.1. Распределение разделов дисциплины по видам учебных занятий для очной формы обучения:

№ раздела и темы	Наименование раздела и тема дисциплины	Трудо-ем-кость, (час.)	Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость; (час.)			
			учебные занятия			самосто-ятельная ра-бота обучаю-щихся
			лекции	лабо-ра-тор-ные рабо-ты	прак-тиче-ские заня-тия	
1	2	3	4	5	6	7
<b>1.</b>	<b>Химическая термодинамика</b>	<b>33</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>5</b>	<b>12</b>
1.1.	Первое начало термодинамики.	18	2	8	2	6
1.2.	Второе и третье начало термодинамики.	15	2	4	3	6
<b>2.</b>	<b>Химическая кинетика</b>	<b>26</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>12</b>
2.1.	Кинетика простых и сложных реакций	18	2	6	2	8
2.2.	Катализ	8	2	-	2	4
<b>3.</b>	<b>Основы коллоидной химии. Ад-сорбция</b>	<b>33</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>4</b>	<b>12</b>
3.1.	Классификация, свойства и получение дисперсных систем	19	3	6	2	8
3.2.	Сорбционные процессы	14	2	6	2	4
<b>4.</b>	<b>Основы электрохимии</b>	<b>25</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>13</b>
4.1.	Электродные потенциалы	14	2	4	2	6
4.2.	Электрохимическая коррозия и спо-собы защиты от неё	11	2	-	2	7
<b>ИТОГО</b>		<b>117</b>	<b>17</b>	<b>34</b>	<b>17</b>	<b>49</b>

##### 4.2. Содержание дисциплины, структурированное по разделам и темам

№ раздела и темы	Наименование раздела и темы дисциплины	Содержание лекционных занятий	Вид занятия в ин-терактивной, активной, инновационной формах, (час.)
1	2	3	4
<b>1. Химическая термодинамика</b>			<b>3</b>
1.1.	Первое начало термодинамики	Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Следствия из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций и фазовых переходов. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.	Лекция-беседа (1,5 час.)
1.2.	Второе и третье начало термодинамики	Самопроизвольные и вынужденные процес-сы. Обратимые и необратимые процессы. Энтропия как критерий самопроизвольно-сти процесса. Характеристические функции. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса.	Лекция-беседа (1,5 час.)
<b>2. Химическая кинетика</b>			<b>3</b>

2.1.	Кинетика простых и сложных реакций	Порядок реакции и молекулярность. Кинетика реакций первого и второго порядка. Кинетика сложных реакций. Кинетика гетерогенных реакций.	Лекция-беседа (1,5 час.)
2.2.	Катализ	Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Способы расчета энергии активации. Катализаторы и ингибиторы. Основы гомогенного и гетерогенного катализа.	Лекция-беседа (1,5 час.)
<b>3. Основы коллоидной химии. Адсорбция</b>			<b>3</b>
3.1.	Классификация, свойства и получение дисперсных систем	Признаки коллоидных систем. Классификация коллоидных систем. Значение коллоидных систем и коллоидных процессов в природе и технике. Методы получения и очистки дисперсных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Электрокинетические свойства дисперсных систем. Мицеллярная теория образования коллоидных систем. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Кинетика коагуляции. Коагуляция под действием электролитов. Микрогетерогенные системы. Пены. Эмульсии. Суспензии.	Лекция-беседа (1,5 час.)
3.2.	Сорбционные процессы	Сорбция физическая и химическая. Адсорбция на границе твердое тело-газ. Адсорбция на границе твердое тело-раствор. Абсорбция газа жидкостью.	Лекция-беседа (1,5 час.)
<b>4. Основы электрохимии</b>			<b>3</b>
4.1.	Электродные потенциалы	Строение двойного электрического слоя. Измерение электродных потенциалов. Электрохимический ряд напряжений. Уравнение Нернста. Типы электродов. Измерение напряжения электрохимического элемента. Потенциометрическое определение произведения растворимости малорастворимых солей.	Лекция-беседа (1,5 час.)
4.2.	Электрохимическая коррозия и способы защиты от неё	Электрохимическая теория коррозии металлов и защитных покрытий. Применение ингибиторов.	Лекция-беседа (1,5 час.)

### 4.3. Лабораторные работы

<i>№ п/п</i>	<i>Номер раздела дисциплины</i>	<i>Наименование лабораторных работ</i>	<i>Объем (час.)</i>	<i>Вид занятия в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)</i>
1	1.	Определение константы калориметра и теплоты растворения неизвестной соли	4	Лабораторная работа исследовательского типа (2 час.)
2	1.	Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди	4	Лабораторная работа исследовательского типа (1 час.)
3	1.	Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей	4	Лабораторная работа исследовательского типа (1 час.)
4	2.	Определение кинетических параметров реакции разложения мурексида	6	Лабораторная работа исследовательского типа (2 час.)
5	3.	Получение золя гидроксида железа и определение порога коагуляции	4	Лабораторная работа исследовательского типа (2 час.)
6	3.	Свойства коллоидно-дисперсных систем	4	Лабораторная работа исследовательского типа (1 час.)
7	3.	Поверхностные явления. Адсорбция	4	Лабораторная работа исследовательского типа (2 час.)
8	4.	Определение произведения растворимости малорастворимых солей	4	Лабораторная работа исследовательского типа (1 час.)
<b>ИТОГО</b>			<b>34</b>	<b>12</b>

### 4.4. Практические занятия

<i>№ п/п</i>	<i>Номер раздела дисциплины</i>	<i>Наименование тем практических занятий</i>	<i>Объем (час.)</i>	<i>Вид занятия в интерактивной, активной, инновационной формах, (час.)</i>
1	1.	Первое начало термодинамики	2	-
2	1.	Второе и третье начало термодинамики	3	-
3	2.	Кинетика простых и сложных реакций	2	-
4	2.	Катализ	2	-
5	3.	Классификация, свойства и получение дисперсных систем	2	-
6	3.	Сорбционные процессы	2	-
7	4.	Электродные потенциалы	2	-
8	4.	Электрохимическая коррозия и способы защиты от неё	2	-
<b>ИТОГО</b>			<b>17</b>	<b>-</b>

### 4.5. Контрольные мероприятия: курсовой проект (курсовая работа), контрольная работа, РГР, реферат

учебным планом не предусмотрено

**5. МАТРИЦА СООТНЕСЕНИЯ РАЗДЕЛОВ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ К ФОРМИРУЕМЫМ В НИХ КОМПЕТЕНЦИЯМ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ**

<i>№, наименование разделов дисциплины</i>	<i>Кол-во часов</i>	<i>Компетенции</i>		<i>Σ комп.</i>	<i>t<sub>ср</sub>, час</i>	<i>Вид учебной работы</i>	<i>Оценка результатов</i>
		<i>ПК</i>					
		<i>2</i>					
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	
<b>1.</b> Химическая термодинамика	33	+	1	33	Лк, ЛР, ПЗ, СР	экзамен	
<b>2.</b> Химическая кинетика	26	+	1	26	Лк, ЛР, ПЗ, СР	экзамен	
<b>3.</b> Основы коллоидной химии. Адсорбция	33	+	1	33	Лк, ЛР, ПЗ, СР	экзамен	
<b>4.</b> Основы электрохимии	25	+	1	25	Лк, ЛР, ПЗ, СР	экзамен	
<b><i>всего часов</i></b>	<b>117</b>	<b>117</b>	<b>1</b>	<b>117</b>			

## 6. ПЕРЕЧЕНЬ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие/ М.А. Варданян. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.
2. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум/ М.А. Варданян. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.
3. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие/ М.А. Варданян – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.

## 7. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

№	Наименование издания	Вид учебной работы	Кол-во экз. в библиотеке, шт.	Обеспеченность
1	2	3	4	5
<b>Основная литература</b>				
1	Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие/ М.А. Варданян – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с. <a href="http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.Физическая%20химия.УП.2013.pdf">http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.Физическая%20химия.УП.2013.pdf</a>	Лк, ПЗ, СР	1(ЭУ)	1
2	Терзиян Т.В. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Т.В. Терзиян. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2012. - 108 с. <a href="http://biblioclub.ru/index.php?page=book&amp;id=239715">http://biblioclub.ru/index.php?page=book&amp;id=239715</a>	Лк, ПЗ, СР	1(ЭУ)	1
<b>Дополнительная литература</b>				
3	Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум/ М.А. Варданян – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с. <a href="http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.Физическая%20химия.Лаб.практикум.2013.pdf">http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.Физическая%20химия.Лаб.практикум.2013.pdf</a>	ЛР, СР	1(ЭУ)	1
4	Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие/ М.А. Варданян – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с. <a href="http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.%20Теоретические%20основы%20физико-химических%20процессов.МП.2012.pdf">http://ecat.brstu.ru/catalog/Учебные%20и%20учебно-методические%20пособия/Химия/Варданян%20М.А.%20Теоретические%20основы%20физико-химических%20процессов.МП.2012.pdf</a>	ЛР, СР	1(ЭУ)	1
5	Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с. <a href="http://window.edu.ru/resource/843/73843">http://window.edu.ru/resource/843/73843</a>	Лк, ПЗ, СР	1(ЭУ)	1
6	Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.	Лк, ПЗ, СР	60	1
7	Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии: учебное пособие для вузов / В.Н. Вережников. - Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2011. - 187 с. <a href="http://window.edu.ru/resource/188/75188">http://window.edu.ru/resource/188/75188</a>	Лк, ПЗ, СР	1(ЭУ)	1

8	Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя – 8-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1983. – 231 с.	ЛР	9	0,5
---	--	----	---	-----

## 8. ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО – ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ», НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. **Электронный каталог библиотеки БрГУ**  
[http://irbis.brstu.ru/CGI/irbis64r\\_15/cgiirbis\\_64.exe?LNG=&C21COM=F&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&S21CNR=&Z21ID=](http://irbis.brstu.ru/CGI/irbis64r_15/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=F&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&S21CNR=&Z21ID=).
2. **Электронная библиотека БрГУ**  
<http://ecat.brstu.ru/catalog> .
3. **Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека online»**  
<http://biblioclub.ru> .
4. **Электронно-библиотечная система «Издательство «Лань»**  
<http://e.lanbook.com> .
5. **Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам"**  
<http://window.edu.ru> .
6. **Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU** <http://elibrary.ru> .
7. **Университетская информационная система РОССИЯ (УИС РОССИЯ)**  
<https://uisrussia.msu.ru/> .
8. **Национальная электронная библиотека НЭБ**  
<http://xn--90ax2c.xn--p1ai/how-to-search/> .

## 9. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Преподавание дисциплины Теоретические основы физико-химических процессов проводится с использованием следующих традиционных видов образовательных технологий и форм организации учебного процесса:

- *лекции*, проведение которых основывается на активном методе обучения, когда обучающиеся не пассивные слушатели, а активные участники занятия, отвечающие на вопросы преподавателя, нацеленные на активизацию процессов усвоения материала. Преподаватель заранее намечает список вопросов, стимулирующих ассоциативное мышление и установление связей с ранее освоенным материалом.

- *лабораторные работы*, основанные на интерактивном методе обучения, при котором учащиеся взаимодействуют не только с преподавателем, но и друг с другом. При этом доминирует активность учащихся в процессе обучения. Место преподавателя в интерактивных занятиях сводится к направлению деятельности учащихся на достижение целей занятия.

- *практические занятия*, нацеленные на эффективную отработку знаний студентов, тренировку умения проводить расчеты и применения теоретических знаний в решении конкретных задач.

- *самостоятельная работа*, направленная на углубление и закрепление знаний, а также развитие практических умений, заключается в работе студентов с лекционным материалом, поиске и анализе материалов из литературных и электронных источников информации по заданной теме, изучении тем, вынесенных на самостоятельную проработку, изучении материала к практическим занятиям.

- *текущий контроль* учебных достижений обучающихся, проводимый после завершения каждого раздела с использованием банка тестовых заданий. Количество тестовых заданий, выдаваемых каждому обучающемуся в рамках одного контроля, составляет от 20 до 25. Подготовку к тестированию рекомендуется проводить с использованием лекций и литературы [1, 4], указанной в п.7. В тестах содержатся задания, состоящие из неполного суждения с одним ключевым элементом и множеством альтернативных ответов, один из которых является верным. Студенту необходимо выбрать один правильный ответ, чтобы суждение стало полным и верным.

*Во время тестирования необходимо помнить следующее:*

- в первую очередь выполнять те задания, которые кажутся более легкими;
- прежде чем отвечать на задание, нужно внимательно прочитать его 2...3 раза, чтобы правильно понять содержание;
- задания не переписывать, а сразу давать ответ;
- стараться закончить тестирование до того, как закончится отведенное на него время, чтобы иметь возможность проверить работу.

- *консультации*, которые, в случае возникновения затруднений при изучении курса, можно получить у преподавателя. Консультации можно получить также по организационно-методическим вопросам и, в том числе, организации самостоятельной работы.

- *экзамен* (промежуточная аттестация по итогам освоения дисциплины), к сдаче которого допускаются студенты, выполнившие лабораторные и практические работы и сдавшие отчеты по ним, а также получившие положительный результат при текущем тестовом контроле. Экзамен проводится по экзаменационным билетам в письменном виде. Общее время на подготовку ответов – 60 мин.

Также в процессе обучения используются современные технологии и формы организации учебного процесса, такие как *лекции-беседы, электронные учебные пособия, интернет-ресурсы*.

Студентам рекомендуется начинать изучать дисциплину Теоретические основы физико-химических процессов по разделам, предварительно ознакомившись с содержанием каждого из них. Один раздел дисциплины включает несколько тем. Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике. При первом чтении рекомендуется не задерживаться на отдельных вопросах, а стараться получить общее представление о них, а также отмечать трудные или неясные места.

Рекомендуется следующая последовательность действий:

- составление простого или сложного плана прочитанных параграфов, объединенных одним разделом;
- составление кратких или развернутых тезисов, логически связанных и объединенных общей темой;
- освоение основных теоретических положений, математических зависимостей, а также принципов составления схем, моделей, уравнений реакций;
- фиксация в памяти главного и существенного.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением заданий для самоконтроля. Это один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

## 9.1. Методические указания для обучающихся по выполнению лабораторных работ

Для глубокого изучения дисциплины Теоретические основы физико-химических процессов необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у обучающихся навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

Лабораторная работа по химии – это один из основных видов учебных занятий, направленный на экспериментальное подтверждение теоретических положений и формирование практических умений. Систематическое и аккуратное выполнение всей совокупности лабораторных работ по дисциплине Теоретические основы физико-химических процессов позволит обучающемуся овладеть умениями самостоятельно ставить химические опыты, фиксировать свои наблюдения и измерения, анализировать их, делать выводы.

*Целью лабораторных работ является:*

- обобщение, систематизация, углубление, закрепление полученных теоретических знаний по конкретным темам дисциплины;
- формирование умений применять полученные знания на практике, реализация единства интеллектуальной и практической деятельности;
- развитие интеллектуальных умений у будущих бакалавров: аналитических, проективных, конструктивных и др.
- выработка при решении поставленных задач таких профессионально значимых качеств, как самостоятельность, ответственность, точность, творческая инициатива.

В процессе выполнения лабораторных работ обучающиеся расширяют свои представления о физико-химических процессах, совершенствуют практические умения.

Лабораторные работы выполняются по письменным инструкциям. Каждая инструкция содержит краткие теоретические сведения, относящиеся к данной работе, перечень необходимого оборудования, порядок выполнения работы, вопросы и задания для защиты лабораторной работы, контрольные вопросы и литературу. Внимательное изучение методических указаний поможет выполнить работу.

При выполнении лабораторной работы необходимо строго соблюдать правила техники безопасности при обращении с оборудованием, приборами и реактивами; все исследования (измерения) производить с максимальной тщательностью; для вычислений использовать калькулятор.

*Подготовка к лабораторной работе.* Каждая лабораторная работа по дисциплине Теоретические основы физико-химических процессов включает глубокую самостоятельную проработку теоретического материала обучающимся, изучение методики проведения и планирование эксперимента, освоение измерительных средств, обработку и интерпретацию экспериментальных данных. В ряд работ включены эксперименты с элементами научных исследований, которые требуют углубленной самостоятельной проработки теоретического материала.

При подготовке к работе обучающимся рекомендуется придерживаться следующего плана:

- прочитать название работы, выяснить, какова цель лабораторной работы, какой химический закон или явление изучаются в данной работе и каким методом она проводится;
- прочитать описание работы от начала до конца, не задерживаясь на выводе формул;
- повторить соответствующий теоретический материал, внимательно ознакомиться с содержанием работы и оборудованием. Найти ответы на контрольные вопросы, приведенные в конце описания работы;
- рассмотреть по учебнику устройство и принцип работы приборов, которые будут использоваться в работе;
- выяснить, какие химические явления будут непосредственно исследоваться;
- рассмотреть в описании лабораторной работы принципиальную схему эксперимента и таблицу, в которую будут заноситься результаты измерений (по необходимости). Если таблицы в работе нет, составить ее;
- продумать, какой окончательный результат и вывод должен быть получен в данной лабораторной работе.

Выполнение лабораторных работ обучающимися должно удовлетворять следующим требованиям:

- обучающиеся должны понимать суть опыта (эксперимента) и знать последовательность выполнения отдельных операций по инструкции;
- соблюдать дозировку реактивов и правила работы с ними;
- уметь собирать приборы по рисункам (схемам) и правильно работать с ними;
- грамотно оформлять отчет о проведенной экспериментальной работе.

Выполнение лабораторной работы заканчивается оформлением отчета, который проверяется преподавателем.

**Форма отчета по лабораторной работе.** Правильно оформленный отчет по лабораторной работе должен содержать в себе следующие разделы:

- полное название работы и её №;
- цель работы;
- основное оборудование и реактивы;
- краткие теоретические сведения по данной теме;
- описание экспериментальной части: рисунок или схема используемой установки, порядок выполнения работы, наблюдаемые явления, уравнения протекающих химических реакций, таблицы с результатами экспериментов, графические зависимости;
- вывод (должен соответствовать цели работы).

При защите лабораторной работы (сдаче отчета о ее выполнении) студент должен уметь объяснять цели, задачи, ход проведения работы, ее результаты, сделанные выводы, а также основные конструктивные особенности используемого оборудования.

### **Лабораторная работа №1. Определение константы калориметра и теплоты растворения неизвестной соли**

Цель работы: приобретение навыков работы с калориметрической установкой и проведения термохимических расчетов по определению константы калориметра и теплоты растворения неизвестной соли.

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- определить изменение температуры  $\Delta T$  при растворении навески известной соли в дистиллированной воде графическим методом;
- определить интегральную теплоту растворения  $\Delta H$  известной соли;
- рассчитать постоянную калориметра  $K$ ;

- определить изменение температуры  $\Delta T$  при растворении навески неизвестной соли в дистиллированной воде графическим методом;
- рассчитать интегральную теплоту растворения  $\Delta H$  неизвестной соли;
- рассчитать удельную теплоту растворения неизвестной соли;
- установить формулу неизвестной соли;
- рассчитать относительную погрешность измерений.

Порядок выполнения:

1. Универсальный контроллер подключить к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.

К контроллеру подключить термостат, затем термодатчик, включить функции перемешивания и измерения температуры.

2. При включении контроллера запустить программу управления УЛК «Химия» – exams2.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбрать вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером» или «Загрузить работу» и войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход». При выборе «Загрузить работу» можно загрузить сохраненную ранее лабораторную работу (рис. 9.1.1).

В окне появляется запись «Контроллер активен. Модуль: Термостат + электрохимия».

4. Далее в окне управления программой включить термодатчик (1-й или 2-й измерительный канал) и активировать контроллер.

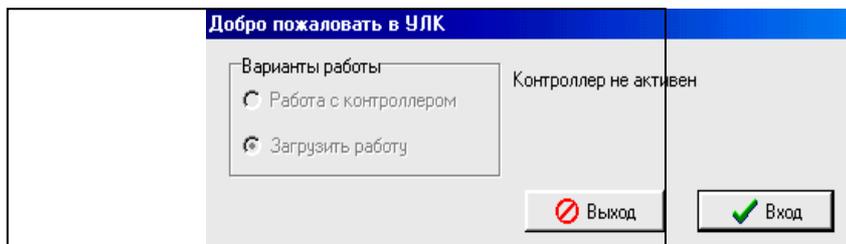


Рис. 9.1.1. Окно инициализации УЛК «Химия»

5. Установить в соответствующем окне интервал измерений и число измерений температуры.

6. Так как измерение производится при перемешивании, необходимо установить интенсивность перемешивания (например, 30) и включить мешалку кнопкой «Мешалка».

7. В ходе проведения работы может проводиться несколько опытов, поэтому для каждого эксперимента нужно указать, например, массу навески (тогда в правом верхнем углу графика будет указана масса навески). Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо выбрать пункт «Общий» и в поле «Значение» указать массу навески. Равномерность указывается в поле «Равномерность» (рис. 9.1.2).

8. Калориметрический стакан, в который налито 70...100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г известной соли – измельченной КСl.

9. Начинать измерение включением кнопки «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером» (рис. 9.1.3).

Записать с помощью самописца «начальный» период хода температуры.

9. Высыпать соль в воду.

10. Записать с помощью самописца «главный» и «конечный» период хода температуры.

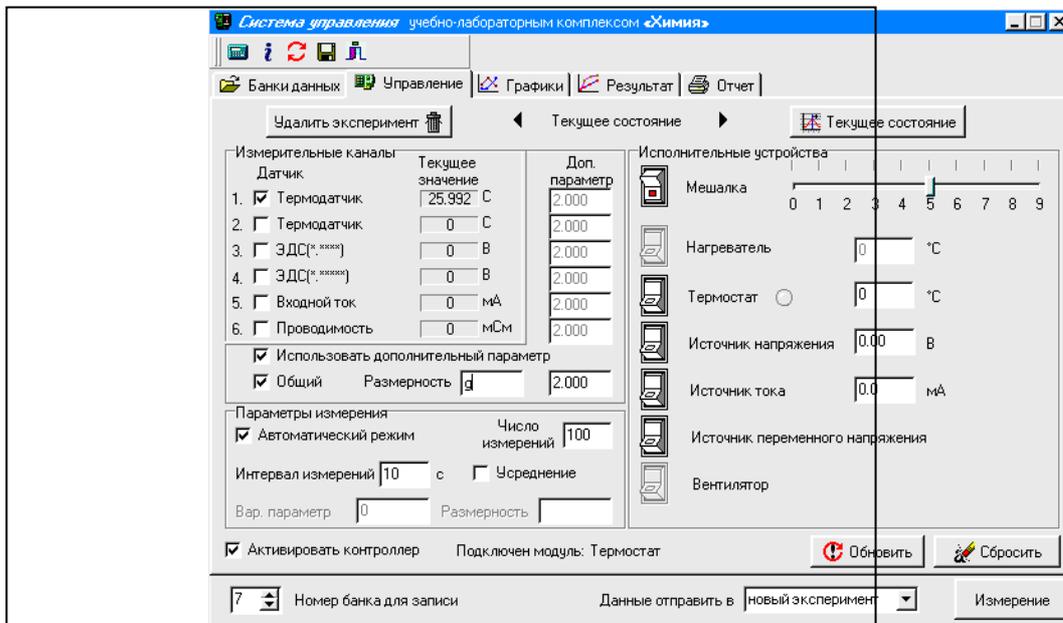


Рис. 9.1.2. Окно управления программой

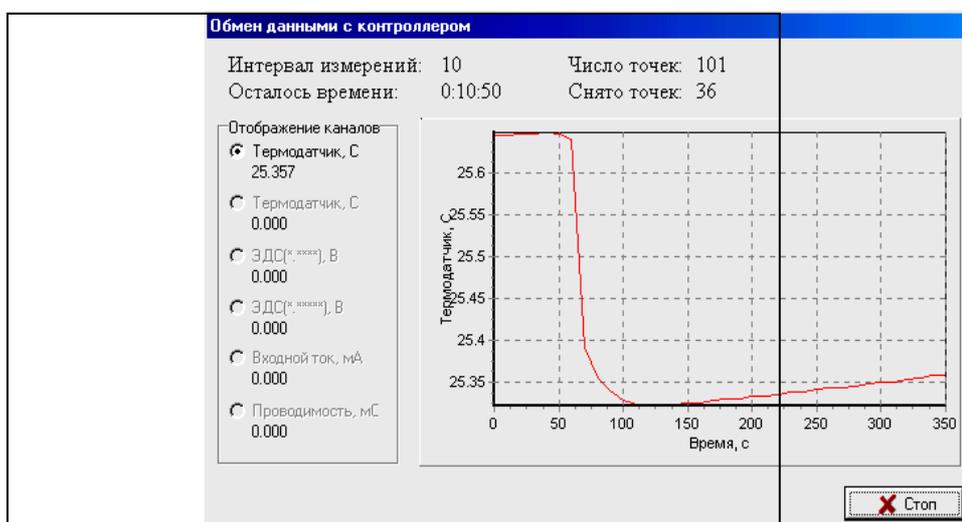


Рис. 9.1.3. Окно обмена данными с контроллером

11. Измерение следует закончить после растворения соли, т.е. тогда, когда изменение температуры будет незначительным и равномерным. Это можно сделать путем нажатия кнопки «Стоп». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются, и установка переходит в режим управления. Для проведения следующих измерений необходимо нажать кнопку «Текущее состояние» и выполнять работу согласно пп.1–10.

12. Для построения экспериментальных графиков нужно перейти на экран «Графики» (рис. 9.1.4). Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах, или временем. Необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – требуемый канал («1. Термодатчик»).

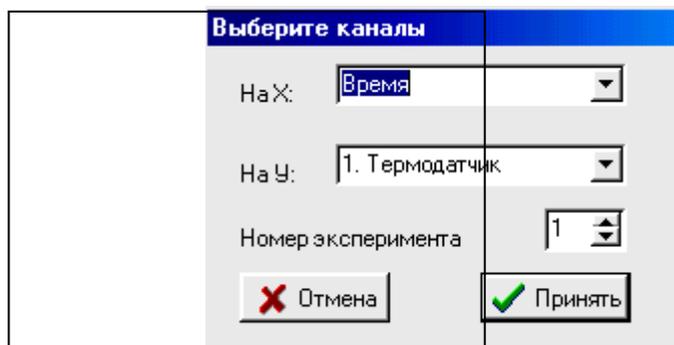


Рис. 9.1.4. Окно построения графика

Остальные графики строятся аналогичным образом. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется кнопками «◀» и «▶» в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер эксперимента. Значение дополнительного параметра отображается в правом углу графика.

13. Графическим методом определить изменение температуры  $\Delta T_1$  и занести его в табл. 9.1.1.

Таблица 1.1

Экспериментальные данные

Вещество	Масса навески, г	Изменение температуры $\Delta T$ , °C
Известная соль KCl	2	
Неизвестная соль	2	

Необходимые для этого линии провести следующим образом. Нажать кнопку «прямая линия» , подвести курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу «мышки», установить начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить – правой кнопкой «мышки»). При измерении  $\Delta T_1$  вначале *убрать «галочку» в поле «Измерения на суммарный график»*, а затем провести вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажать кнопку «линейка» , установить курсор на одной из линий и провести вертикальную линию. В секторе «Результат» « $dY$ » появится значение  $\Delta T_1$  (рис. 9.1.5).

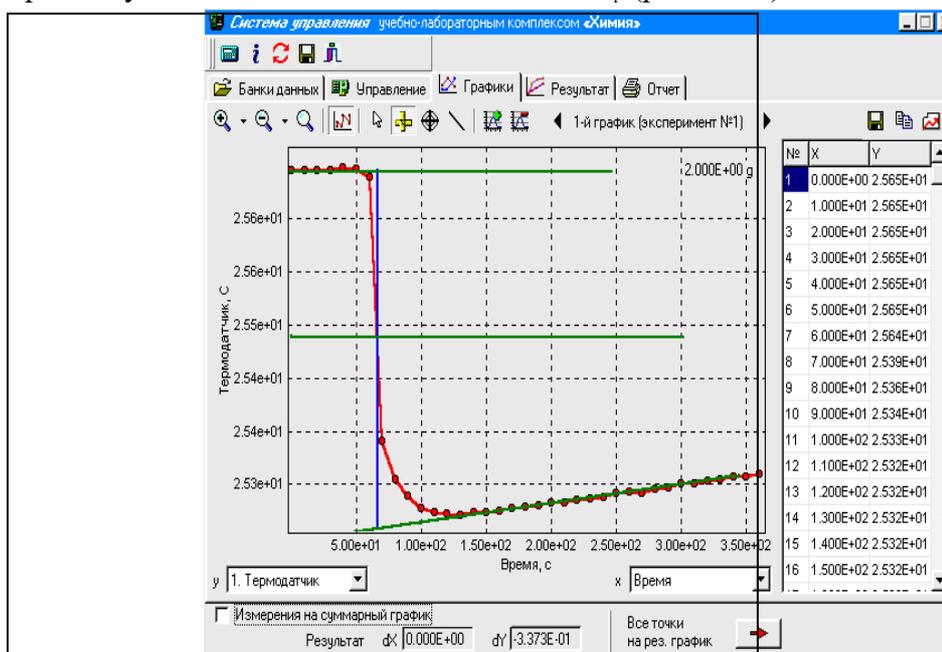


Рис. 9.1.5. Окно управления обработкой результатов

14. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу. Проведенные линии убрать, используя соответствующие режимы. В режиме «прямая линия» нужно подвести курсор к линии и нажать правую кнопку «мышь».

15. Полученные графики распечатать на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики (рис. 9.1.6).

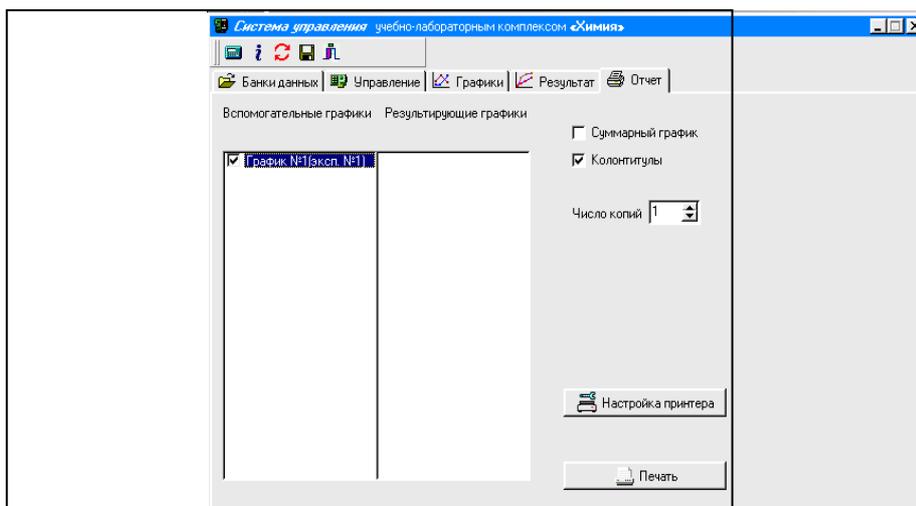


Рис. 9.1.6. Окно печати графика

16. Калориметрический стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как и в первом опыте, количество воды и установить в калориметр. Записать с помощью самописца «начальный» период хода температуры согласно п. 8.

17. Провести растворение 2 г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения.

18. Записать с помощью самописца «главный» и «конечный» период хода температуры для неизвестной соли.

19. Графическим методом определить изменение температуры  $\Delta T_2$  и занести его в табл. 9.1.1.

*Запись результатов работы*

1. Рассчитать тепловую постоянную калориметра  $K$ , используя сведения из табл. 9.1.2, и полученное значение  $K$  занести в табл. 9.1.3.

Таблица 9.1.2

Значения интегральных теплот растворения ( $\Delta H_m$ ) KCl в воде для 25 °С

№ п/п	$m$ , моль соли на 1 кг H <sub>2</sub> O	$\Delta H_m$ KCl, кДж/моль
1	1	17,23
2	0,01	17,39
3	0,02	17,44
4	0,05	17,51
5	0,1	17,55
6	0,2	17,57
7	0,3	17,55
8	0,4	17,50
9	0,5	17,43
10	1,0	17,28

2. Рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

3. Рассчитать удельную теплоту растворения, соответствующую теплоте растворения 1 г соли.

4. Определить формулу неизвестной соли, сравнивая расчетное значение ее удельной теплоты со справочными данными.

Таблица 9.1.3

Результаты расчетов

Вещество	Константа калориметра, $K$	Интегральная теплота растворения $\Delta H$ , Дж	Удельная теплота растворения, $q$ , Дж

Известная соль КСl			
Неизвестная соль			

5. Рассчитать относительную погрешность измерения  $\delta_{\text{отн}}$  (%), сравнивая полученную в результате расчёта интегральную теплоту растворения  $\Delta H_m^{\text{расч}}$  со справочной величиной  $\Delta H_m^{\text{справ}}$ , приведенной в [8]:

$$\delta_{\text{отн}} \% = \left| \frac{\Delta H_m^{\text{расч}} - \Delta H_m^{\text{справ}}}{\Delta H_m^{\text{справ}}} \right| \cdot 100\%.$$

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Как использовать закон Гесса для определения  $\Delta H$  реакции, недоступной экспериментальному определению? Привести примеры.
2. Что такое теплоты образования, растворения, разбавления?
3. Перечислите основные детали калориметрической системы, их действие и назначение.
4. Опишите метод определения постоянной калориметра и истинного изменения температуры в нем. Почему надо записывать ход температуры, а не начальное и конечное ее значение?
5. Укажите формулу для определения теплоты растворения соли по известному значению изменения температуры.

### **Лабораторная работа №2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди**

Цель работы: развитие навыков проведения термохимических расчетов по определению содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- определить постоянную калориметра (см. лабораторную работу № 1);
- установить теплоту растворения определенного количества кристаллогидратов;
- рассчитать содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах;
- сделать вывод о формуле кристаллогидрата.

#### Порядок выполнения:

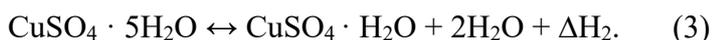
1. Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерения температуры в ходе опыта проводится так же, как и в лабораторной работе № 1.
2. Определить «постоянную» калориметра. Для этого стакан, в который налито 70...100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышку с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной тепло-

той растворения (KCl или NH<sub>4</sub>Cl). Провести растворение соли по методике, описанной в лабораторной работе № 1. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать «постоянную» калориметра.

3. Определить теплоту растворения определенного количества кристаллогидрата (2...3 г).

*Запись результатов работы*

1. Установить тип равновесия в данном случае на основании табличных данных и экспериментально определённой теплоты растворения  $q$  одного грамма исследуемой соли CuSO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O:



При этом учесть, что величина  $q$  зависит от того, в каком соотношении в исследуемом образце смешаны кристаллогидраты CuSO<sub>4</sub>. Очевидно, что если  $q$  находится в пределах 389,67...217,88 Дж, то в системе имеет равновесие (1) и, следовательно, содержатся CuSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. Если  $q$  находится в пределах 217,88...71,23 Дж, то равновесие описывается уравнением (2) и в системе содержатся CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. И если  $q$  находится в интервале 71,23...46,09 Дж, то равновесие описывается уравнением (3). Для определения соотношения количества гидратов разных форм и содержания кристаллизационной воды в исследуемом образце CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O нужно составить соответствующие пропорции.

2. Составить систему уравнений для нахождения количества и соотношения гидратов. При этом учесть, что в соответствии с правилом фаз Гиббса в исследуемом образце может быть только две формы гидратов. Тогда 1г образца состоит из  $n$  граммов CuSO<sub>4</sub> · yH<sub>2</sub>O и  $m$  граммов CuSO<sub>4</sub> · zH<sub>2</sub>O ( $0 \leq z \leq 5$ ):

$$1 = n + m.$$

Теплота растворения 1 г образца складывается из теплоты растворения  $n$  граммов CuSO<sub>4</sub> · yH<sub>2</sub>O и  $m$  граммов CuSO<sub>4</sub> · zH<sub>2</sub>O:

$$q = n \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}} + m \cdot Q_{\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}}.$$

3. Решить составленную систему уравнений и найти количество и соотношение гидратов.

4. Зная количество гидратов и их состав, рассчитать количество и процентное содержание кристаллизационной воды. Пример такого расчета приведен ниже.

*Пример расчета содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах*

Пусть при растворении 3 гр смеси гидратов в 150 см<sup>3</sup> воды  $q = 450$  Дж. Вычислить процентное содержание воды в образце.

*Расчет.* При растворении 1 г  $q = 450 : 3 = 150$  Дж. Следовательно, в образце содержится две формы гидратов – CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Составим систему уравнений.

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 = n + m; \\ 150 = n Q_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} + m Q_{\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = n 217,88 + m 71,23. \end{array} \right.$$

Решая систему уравнений, определяем:  $n = 0,537$ ;  $m = 0,463$ . То есть в 1 г исследуемого образца содержится 0,537 г CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и 463 г CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, а в 3 г – 1,611 и 1,389 г соответственно.

Молекулярные массы CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O соответственно равны 177,5 и 213,5 г/моль.

Составляем пропорцию: в 177,5 г CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O содержится 18 г H<sub>2</sub>O, а в 1,611 г CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O содержится  $x$  г H<sub>2</sub>O. Тогда  $x = 0,16$ .

Аналогично определяем содержание воды в CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Оно равно 0,351 г. Общее содержание воды в образце 0,511 г. Тогда процентное соотношение составит:

$$\frac{0,511}{3} \cdot 100 \% = 17,03 \%$$

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Объясните, почему тепловой эффект реакций, протекающих при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , является свойством или функцией состояния системы.
2. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?
3. Дайте определение теплового эффекта реакции, а также теплот гидратообразования и нейтрализации.
4. Почему энтальпия растворения вещества может иметь разные знаки?
5. Что такое кристаллогидрат и как установить его формулу?

### **Лабораторная работа №3. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей**

Цель работы: развитие навыков работы с калориметрической установкой и проведения термохимических расчетов по определению теплоты диссоциации слабой кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) при разведении сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ).

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- определить постоянную калориметра (из лабораторной работы № 1);
- определить теплоту смешения раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с раствором  $\text{NaOH}$  –  $Q_1$ ;
- определить теплоту образования воды (при нейтрализации сильной кислоты  $\text{HCl}$  сильным основанием  $\text{NaOH}$ ) –  $Q_2$  по литературе [8] из п.7;
- определить теплоту разведения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  щелочью –  $Q_3$ ;
- определить теплоту разведения раствора  $\text{NaOH}$  кислотой –  $Q_4$ .

#### Порядок выполнения:

1. Определить постоянную калориметра (см. лабораторную работу № 1).
2. Определить теплоту смешения раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  раствором  $\text{NaOH}$  – ( $Q_1$ ). Для этого в стакан налить  $100 \text{ см}^3$  0,15 молярного раствора щелочи и установить его в калориметр. Нейтрализацию провести пятимолярным раствором уксусной кислоты. В специальную пробирку налить  $3 \text{ см}^3$  5 молярного раствора уксусной кислоты и установить ее в крышке калориметра. Провести нейтрализацию щелочи кислотой. Графическим методом определить  $\Delta T_1$  и рассчитать теплоту смешения.
3. Определить теплоту образования воды (нейтрализации сильной кислоты  $\text{HCl}$  сильным основанием  $\text{NaOH}$ ) – ( $Q_2$ ) из справочника [6].
4. Определить теплоту разведения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  щелочью –  $Q_3$ . Для этого в стакан налить  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и установить его в калориметр. В специальную пробирку налить  $3 \text{ см}^3$  5 молярного раствора уксусной кислоты и установить ее в крышке калориметра. Провести смешение воды с кислотой. Графическим методом определить  $\Delta T_2$  и рассчитать теплоту разведения.

### Запись результатов работы

Теплоты  $q_1$  и  $q_3$  определить по формулам

$$q_1 = (m_1c_1 + m_2c_2 + K) \Delta T_1;$$

$$q_3 = (m_2c_2 + m_3c_3 + K) \Delta T_2,$$

где  $m_1, c_1$  – масса и теплоемкость щелочи, г;  $m_2, c_2$  – масса и теплоемкость кислоты, г;  $m_3, c_3$  – масса и теплоемкость воды, г;  $K$  – постоянная калориметра;  $\Delta T_1, \Delta T_2$  – разность температур при нейтрализации и разведении соответственно, К.

При расчете принять теплоемкости щелочи и кислоты приблизительно равными теплоемкости воды ( $c_1 = c_2 = c_3 = c = 4,18$  Дж/г·К).

В данной работе уксусная кислота взята в меньшем количестве, поэтому полученные значения теплоты  $q_1$  и  $q_3$  необходимо пересчитать на 1 моль указанной кислоты по формулам

$$\Delta H_1 = \frac{q_1 \cdot 1000}{V \cdot c}; \quad \Delta H_3 = \frac{q_3 \cdot 1000}{V \cdot c},$$

где  $V$  – объем кислоты, см<sup>3</sup>;  $c$  – концентрация кислоты, моль/дм<sup>3</sup>.

Значение  $Q_2$ , согласно литературы [8] из п.7, при 298 К составляет:

$$Q_2 = 55,9 \text{ кДж/моль.}$$

Учитывая, что  $\Delta H_1 = -Q_1$  и  $\Delta H_3 = -Q_3$ , рассчитать теплоту диссоциации уксусной кислоты по формуле

$$Q_{\text{дисс}} = Q_1 - Q_2 - Q_3.$$

Далее рекомендуется закрепить изученный материал путем самостоятельного выполнения обучающимися тестовых заданий по разделу 1.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданыан М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданыан М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. Для каких процессов их можно использовать?
2. Приведите зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.
3. Что такое энтропия?
4. Какие процессы называются самопроизвольными; вынужденными; обратимыми; необратимыми?
5. Приведите формулы для определения характеристических функций: энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

**Лабораторная работа №4. Определение кинетических параметров реакции разложения мурексида**

Цель работы: приобретение навыков работы с фотоэлектрическим колориметром и термостатом, определение константы скорости и энергии активации реакции разложения мурексида в кислой среде.

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомьтесь с порядком выполнения лабораторной работы:

- приготовить раствор мурексида с концентрацией 0,00025 М;
- провести измерение оптической плотности реакционной системы при комнатной температуре и 40 °С;
- построить графические зависимости  $\ln D = f(\tau)$ ;
- определить константы скоростей  $k^*$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;
- определить константы скоростей  $k$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;
- рассчитать энергию активации реакции разложения мурексида в кислой среде.

Порядок выполнения:

1. Приготовить раствор мурексида следующим образом. Сухую навеску мурексида массой 0,00755 г, взятую на аналитических весах, количественно перенести в мерную колбу на 50 мл, смывая остатки вещества с часового стекла и воронки большим количеством дистиллированной воды из промывалки. Объем в мерной колбе довести дистиллированной водой до метки, закрыть пробкой, перемешать. Концентрация полученного раствора мурексида  $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

2. Мерным цилиндром отмерить 50 мл соляной кислоты с концентрацией 0,002 моль/л, а другим мерным цилиндром – 12 мл раствора мурексида. Перелить оба раствора в реакционную колбу, в момент смешивания включить секундомер. Отметить значение комнатной температуры. Через 3 минуты от начала реакции из полученной смеси отобрать пипеткой пробу, перенести ее в кювету и провести измерение оптической плотности. Измерение оптической плотности проводить на фотоколориметре, согласно инструкции, прилагаемой к прибору. Полученные данные занести в табл. 9.1.4.

Таблица 9.1.4

Значения  $D$  и  $\ln D$  раствора мурексида  
при комнатной температуре  $T_1$

$\tau, c$	0	180	360	540	720	900	1080	1260
$D$								
$\ln D$								

3. Аналогичные измерения провести при температуре 40 °С. Для этого отмерить 50 мл 0,002 М раствора соляной кислоты в стаканчик на 100 мл и поместить в термостат. В другом стаканчике нагреть в термостате до 40 °С 12 мл раствора мурексида. Нагретые растворы слить и оставить в термостате. В момент смешивания включить секундомер, из реакционной смеси пипеткой отобрать пробу, перенести в кювету и измерить оптическую плотность  $D$ . Измерение проводить через каждые 3 минуты до обесцвечивания раствора. Результаты занести в табл. 9.1.5.

Таблица 9.1.5

Значения  $D$  и  $\ln D$  раствора мурексида  
при температуре  $T_2 = 40$  °С

$\tau, c$	0	180	360	540	720	900	1080	1260
$D$								
$\ln D$								

*Запись результатов работы*

1. Построить графические зависимости  $\ln D = f(t)$  для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  на миллиметровой бумаге.

2. Найти тангенс угла наклона каждой из графических зависимостей  $\ln D = f(\tau)$  и рассчитать константы скоростей  $k^*$  исследуемой реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  по формуле

$$k^* = -\operatorname{tg}\alpha.$$

3. Рассчитать константы скоростей реакции  $k$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  по формуле

$$k = \frac{k^*}{C_{\text{кисл}}}.$$

4. Результаты расчетов занести в табл. 9.1.6.

Таблица 9.1.6

Зависимость константы скорости реакции от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$k$	$T, \text{K}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\operatorname{Ln}k$
$T_1$				
$T_2$				

5. На основании данных табл. 9.1.6 построить графическую зависимость  $\ln k = f(1/T)$ .

6. Найти тангенс угла наклона графика  $\ln k = f(1/T)$ .

7. Рассчитать энергию активации  $E_a$  (Дж/моль) реакции разложения мурексида в кислой среде по формулам:

$$E_a = -R \cdot \operatorname{tg}\alpha,$$

где  $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{1/T_2 - 1/T_1}$ ,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·К;

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_2 - k_1)}{T_2 - T_1}.$$

Сравнить полученные результаты и сделать вывод о точности измерений.

Далее рекомендуется закрепить изученный материал путем самостоятельного выполнения обучающимися тестовых заданий по разделу 2.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Приведите кинетическое уравнение для реакции разложения мурексида в кислой среде.
2. Чему равен порядок реакции разложения мурексида?
3. Как определить среднее значение константы скорости исследуемой реакции графически?
4. Что называется энергией активации? От чего она зависит?
5. На основании каких данных определяется энергия активации химических реакций аналитически и графически?

**Лабораторная работа №5. Получение золя гидроксида железа и определение порога коагуляции**

**Цель работы:** приобретение навыков получения золя гидроксида железа химическим методом и определения порога его коагуляции.

**Задание:** При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- получить золь гидроксида железа химическим методом с помощью реакции гидролиза хлорида железа;
- измерить оптическую плотность семи проб полученного золя, к которым добавлены определенные количества воды и электролита;
- построить графические зависимости  $D=f(V_{эл})$  и  $\frac{dD}{dV} = f(V_{эл})$ ;
- определить объём электролита, соответствующий порогу коагуляции;
- выполнить расчет порога коагуляции золя по формуле (5.1).

**Порядок выполнения:**

В конической колбе объемом 200 мл нагреть до кипения 95 мл дистиллированной воды, добавить 5 мл 2 % - ного раствора хлорида железа и кипятить несколько минут при выключенном обогреве плитки. Наблюдать образование золя гидроксида железа краснокоричневого цвета, прозрачного в проходящем свете.

Пронумеровать 7 химических стаканов. В каждый из них налить по 10 мл полученного золя и добавить поочередно определенный объем воды и раствора электролита  $K_2SO_4$  (в соответствии с данными табл. 5.3). После добавления электролита раствор в каждом стаканчике выдержать 4 минуты, после чего измерить его оптическую плотность. Полученные данные занести в табл. 5.3.

### **Запись результатов работы**

1. Написать уравнение ступенчатого гидролиза исследуемой соли.
2. Представить формулу мицеллы золя, полученного в ходе работы. Указать потенциалопределяющий ион, противоион и диффузный слой. При этом учесть, что мицелла золя образуется за счет адсорбции ионов  $FeO^+$ , получившихся в результате гидролиза хлорида железа, на поверхности образовавшихся частиц осадка  $Fe(OH)_3$ .
3. Построить графическую зависимость  $D = f(V_{эл})$  с использованием данных табл. 9.1.7. Возможный ход этой кривой изображен на рис. 9.1.7.

*Таблица 9.1.7*

### Экспериментальные данные

Объемы реактивов	Номер стакана						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем золя $Fe(OH)_3$ , мл	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
Объем раствора электролита, $V_{эл}$ , мл	–	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Оптическая плотность, $D$ (исследуемая величина)							

4. Определить объём электролита, соответствующий порогу коагуляции. Для этого по данным кривой  $D = f(V_{эл})$  построить новую графическую зависимость  $\frac{dD}{dV} = f(V_{эл})$  (рис.

9.1.8). Значение  $\frac{dD}{dV}$  найти по рис. 9.1.7, как  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{dD}{dV} = \frac{a}{b}$ . На рис. 9.1.7 это показано для одной точки кривой.

5. Из точки пересечения двух кривых графика  $\frac{dD}{dV} = f(V_{эл})$  опустить перпендикуляр на ось абсцисс и получить значение  $V_x$ , которое соответствует минимальному объёму электролита, вызывающему коагуляцию (рис. 9.1.8).

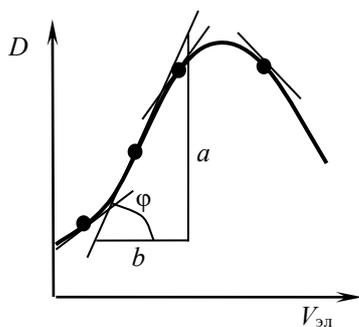


Рис. 9.1.7. Зависимость оптической плотности  $D$  золя от объема  $V_{эл}$  добавленного электролита

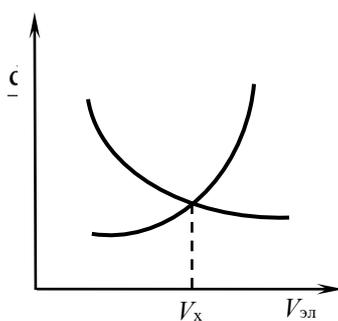


Рис. 9.1.8. Графическая зависимость для нахождения объема электролита  $V_x$ , соответствующего порогу коагуляции

6. Рассчитать порог коагуляции золя  $C_k$  по формуле

$$C_k = \frac{C \cdot V_x \cdot 1000}{15}, \quad (5.1)$$

где  $C_k$  – порог коагуляции золя, ммоль/л;  $C$  – молярная концентрация электролита, 0,0005 М;  $V_x$  – объем электролита, мл, соответствующий порогу коагуляции; 1000 – коэффициент пересчета на 1000 мл пробы; 15 – суммарный объем исследуемой пробы, мл.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Опишите метод, используемый в лабораторной работе для получения золя гидроксида железа.
2. Приведите формулу мицеллы золя гидроксида железа.
3. В чем состоят правила Панета-Фаянса и Шульце-Гарди?
4. Каково строение двойного электрического слоя по Гельмгольцу и Гуи?
5. Что такое порог коагуляции золя и как его определить?

### **Лабораторная работа №6. Свойства коллоидно-дисперсных систем**

Цель работы: приобретение навыков приготовления золь различными методами, исследования их свойств, определения знака заряда коллоидных частиц.

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- получить золи методами физической и химической конденсации (опыты 1–4);
- определить знак заряда коллоидных частиц (опыт 5);
- определить порог коагуляции золь, полученных в опытах 2–5, проверить правило Шульце-Гарди (опыт 6).

### Порядок выполнения:

#### *1. Изучение физической конденсации (метод замены растворителя).*

##### *Опыт 1. Получение золя парафина*

К 2 мл воды добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного (без нагревания) раствора парафина в этиловом спирте до образования бело-голубого золя. Так как парафин в воде нерастворим, то при этом образуются мельчайшие его коллоидные частицы, взвешенные в воде. Наблюдается явление опалесценции. От грубодисперсных частиц освобождаются путем пропускания золя через фильтр, смоченный водой.

##### *Запись результатов работы*

Указать примерную формулу мицеллы золя. При этом учесть, что роль стабилизирующего вещества, по-видимому, играют продукты окисления спирта и примеси, имеющиеся в парафине. Золи парафина, полученные по этому методу, являются типичными лиофобными золями и легко коагулируют при добавлении электролита.

#### *2. Изучение химической конденсации*

##### *Опыт 2. Получение золя диоксида марганца реакцией восстановления*

Разбавляют 5 мл 1,5 % раствора  $\text{KMnO}_4$  водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5...2,0 мл 1 % раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

##### *Запись результатов работы*

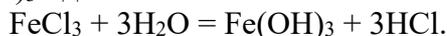
Напишите уравнение химической реакции образования золя диоксида марганца. Укажите формулу мицеллы золя.

##### *Опыт 3. Получение золя гидроксида железа (III) реакцией гидролиза*

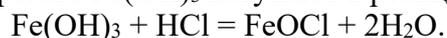
Для получения золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  к 50 мл кипящей воды по каплям добавляют 5...10 мл 2 % раствора  $\text{FeCl}_3$ . Золь имеет интенсивный красно – коричневый цвет.

##### *Запись результатов работы*

Написать уравнения гидролиза  $\text{FeCl}_3$ . Составить формулу мицеллы золя. При этом учесть, что реакция получения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  идет по схеме



Поверхностные молекулы агрегата  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вступают в реакцию с  $\text{HCl}$ :



Молекулы  $\text{FeOCl}$ , подвергаясь диссоциации, образуют ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

##### *Опыт 4. Получение золя берлинской лазури реакцией двойного обмена*

а) К 20 мл 0,1 % раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  прибавить при энергичном взбалтывании 5...6 капель 2 % раствора  $\text{FeCl}_3$ . Получить золь, окрашенный в темно-синий цвет. Приготовленный золь использовать для определения знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа. Определив знак заряда, записать формулу мицеллы полученного золя.

б) К 20 мл 2 % раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить при энергичном взбалтывании 5...6 капель 0,1 % раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Получить золь, окрашенный в зеленый цвет. Приготовленный золь использовать для определения знака заряда коллоидных частиц методом капиллярного анализа. Определив знак заряда, записать формулу мицеллы полученного золя.

##### *Запись результатов работы*

Написать химические реакции, лежащие в основе получения зольей. Необходимо в каждом случае указать потенциалопределяющие ионы и противоионы. На примере мицеллы одного золя указать составные части мицеллы.

#### *3. Определение знака заряда коллоидной частицы*

##### *Опыт 5. Капиллярный анализ*

Для определения заряда коллоидных частиц окрашенных зольей, полученных ранее, необходимо на листок фильтровальной бумаги капнуть по их 1 капле. Через 30 секунд сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц.

##### *Запись результатов работы*

Результаты определений знаков коллоидных частиц окрашенных зольей привести в табл. 9.1.8. При этом учесть, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжены отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. Если после всасы-

вания капли золь дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно, то его коллоидные частицы положительно заряжены и адсорбируются на бумаге. Золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

Таблица 9.1.8

Названия зольей	Окраска	Строение мицеллы	Заряд коллоидной частицы
Золь парафина			
Золь диоксида марганца			
Золь гидроксида железа			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $FeCl_3$			

#### Опыт 6. Коагуляция

В три чистые пробирки налить по 1 мл испытуемого золя. Затем в эти пробирки добавить из бюреток по каплям растворы следующих солей: 3 М раствора  $KCl$ , 0,25 М раствора  $K_2SO_4$  и 0,001 М раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

После каждого добавления электролита пробирки с золем встряхнуть, наблюдая за прозрачностью золя. Явное помутнение золя принять за коагуляцию и отметить объем электролита, пошедшего на его коагуляцию.

*Запись результатов работы*

Результаты определений занести в табл. 9.1.9.

Таблица 9.1.9

Названия зольей	Объем электролита $V_{эл}$ , мл		
	$KCl$	$K_2SO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$
Золь диоксида марганца			
Золь гидроксида железа			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $FeCl_3$			

На основании данных табл. 9.1.9 рассчитать порог коагуляции  $\gamma$  по формуле

$$\gamma = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V_{золя}}, \quad (6.1)$$

где  $V_{золя}$  – объем золя, взятого для коагуляции,  $C_{эл}$  – молярная концентрация раствора электролита,  $V_{эл}$  – объем электролита, пошедшего на коагуляцию золя (см. табл. 9.1.9).

Результаты расчетов занести в табл. 9.1.10.

Таблица 9.1.10

Названия зольей	Значения		
	$\gamma^I$	$\gamma^{II}$	$\gamma^{III}$
Золь диоксида марганца			
Золь гидроксида железа			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$			
Золь берлинской лазури, полученный при избытке $FeCl_3$			

Используя данные табл. 9.1.10, найти соотношение порогов коагуляции и проверить, соответствуют ли они правилу Шульце–Гарди:  $\gamma^I : \gamma^{II} : \gamma^{III} = 730 : 11 : 1$ .

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Укажите характерные свойства коллоидных систем и их отличие от истинных растворов.
2. Опишите основные методы получения коллоидных растворов. Приведите примеры.
3. Какова зависимость между  $\xi$ -потенциалом и скоростью коагуляции? Что такое критический потенциал?
4. Чем определяется агрегативная устойчивость золей?
5. Что такое взаимная коагуляция, пептизация, защита?

### **Лабораторная работа №7 Поверхностные явления. Адсорбция**

Цель работы: приобретение навыков определения величины адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля.

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- приготовить растворы уксусной кислоты заданных концентраций;
- провести адсорбцию уксусной кислоты на поверхности активированного угля из приготовленных растворов;
- рассчитать величину адсорбции для каждого раствора;
- построить изотерму адсорбции  $\lg G = f(\lg C_k)$ ;
- определить графически постоянные  $\beta$  и  $1/n$  изотермы Фрейндлиха;
- для каждой концентрации определить значения  $G$ ;
- построить вторую изотерму по вычисленным значениям  $G$ ;
- провести сравнение экспериментально полученной и расчетной изотерм.

#### Порядок выполнения:

Путем разбавления 0,6 и 0,4 н растворов уксусной кислоты готовят растворы следующих концентраций:  $N_1$ – $N_4$ . Объем раствора кислоты каждой концентрации после разбавления должен быть равным 50 мл. Точное содержание уксусной кислоты в растворах указанных концентраций, включая 0,4 и 0,6 н, определяют титрованием 0,1 н раствором NaOH (индикатор фенолфталеин), объем аликвоты – 3 мл. Титрование приготовленных растворов проводят дважды. Для расчета концентрации уксусной кислоты берут среднее значение объема щелочи, пошедшей на титрование.

В шесть колб объемом 250 мл насыпают по 0,5 г активированного угля (2 таблетки массой 0,25 г предварительно измельчают в ступке), наливают по 40 мл приготовленных растворов уксусной кислоты следующих концентраций:  $N_1$ – $N_6$ . Колбы закрывают пробками, помещают в лабораторный встряхиватель и энергично перемешивают смесь растворов уксусной кислоты и угля в течение 15 мин. Затем растворам дают некоторое время отстояться и фильтруют через бумажные фильтры в шесть колб объемом 200 мл. Первые порции фильтрата объемом 3...5 мл отбрасывают. Отобрав пипеткой из фильтратов по 3 мл раствора, помещают их в колбы объемом 50 мл, титрованием определяют равновесную концентрацию уксусной кислоты после адсорбции. Титрование для каждой концентрации проводят дважды и для дальнейшего расчета берут среднее значение объема щелочи, пошедшей на титрование.

#### *Запись результатов работы*

Начальные и конечные концентрации кислоты, моль/л, найти по формуле

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (7.1)$$

Приняв равновесную концентрацию уксусной кислоты равной конечной, рассчитать величину адсорбции, моль/г, в каждом случае по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{адс}} \cdot 1000}, \quad (7.2)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции уксусной кислоты на угле;

$V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, мл ( $V_{\text{р-ра}} = 40$  мл);  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{р}}$  – начальная и равновесная концентрации уксусной кислоты, моль/л;  $m_{\text{адс}}$  – масса адсорбента, г.

Результаты расчетов занести в табл. 9.1.11.

Таблица 9.1.11

Расчет величины адсорбции уксусной кислоты

$C_{\text{нач}}$ , моль/л	$C_{\text{р}}$ , моль/л	$\Gamma_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}$ , моль/г	$-\lg \Gamma$	$-\lg C_{\text{р}}$	$\Gamma = \beta C^{1/n}$ , моль/г

По полученным данным построить изотерму адсорбции - график зависимости  $\lg \Gamma$  от  $\lg C_{\text{к}}$  (см. рис. 9.1.9), из которого найти постоянные изотермы Фрейндлиха  $\beta$  и  $1/n$ , выраженные уравнениями

$$\Gamma = \beta C^{1/n}; \quad (7.3)$$

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C_{\text{к}}. \quad (7.4)$$

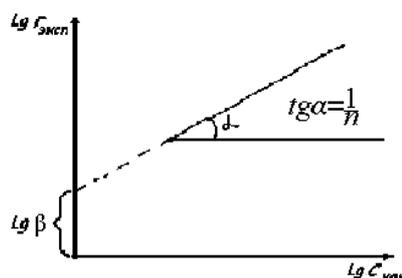


Рис. 9.1.9. Изотерма Фрейндлиха в логарифмических координатах

Определив постоянные уравнения Фрейндлиха, для каждой концентрации найти значения  $\Gamma$  и на графике, наряду с экспериментально полученной изотермой, построить вторую изотерму (рис. 9.1.10) по вычисленным значениям  $\Gamma$  и сравнить их.

В выводе также указать найденные значения постоянных уравнения изотермы Фрейндлиха, а также соответствует ли экспериментальная изотерма адсорбции расчетной изотерме.

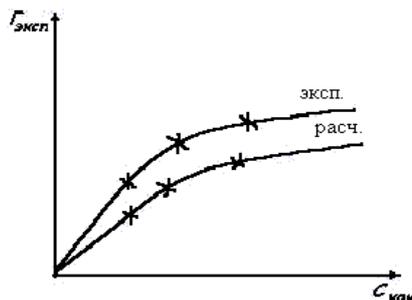


Рис. 9.1.10. Изотерма Фрейндлиха в логарифмических координатах

Далее рекомендуется закрепить изученный материал путем самостоятельного выполнения обучающимися тестовых заданий по разделу 3.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте понятие адсорбции.
2. Перечислите виды сорбции и их отличия.
3. Какие вещества относятся к поверхностно-активным (ПАВ)?
4. Опишите молекулярную адсорбцию из растворов.
5. Напишите уравнения адсорбции Генри, Фрейндлиха, Лэнгмюра. Укажите области их применения.

**Лабораторная работа №8. Определение произведения растворимости малорастворимых солей**

Цель работы: приобретение навыков проведения потенциометрического определения электродвижущей силы концентрационной цепи, а также расчета произведения растворимости труднорастворимой соли серебра.

Задание: При подготовке к лабораторной работе изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [3] из п.7.

Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы:

- составить гальванический элемент с различной концентрацией солей;
- измерить ЭДС составленного гальванического элемента;
- рассчитать значение произведения растворимости исследуемой соли, полученной для различных концентраций;
- усреднить полученные значения и сравнить со справочными данными;
- установить формулу галогенида;
- определить характеристики точности измерений.

Порядок выполнения:

1. Перед выполнением первого опыта поверхность серебряных электродов осторожно, но тщательно очистить лезвием от оксидов или сульфидов серебра, которые могли образоваться при хранении электродов. Вместо механической очистки можно обработать электроды концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

2. Штекер модуля УЛК «Потенциометрия» подключить к соответствующему разъему центрального контроллера. Далее подключить контроллер к сети переменного тока (напряжение 220 В, частота 50 Гц).

Измерение разности потенциалов (ЭДС гальванических элементов) можно производить на 4-м или 5-м измерительных каналах в диапазоне от  $-5$  до  $+5$  В с разрешением 100 мкВ и с разрешением 10 мкВ.

3. Тщательно вымытые стаканчики на  $50 \text{ см}^3$  установить в штатив модуля и налить в каждый из них примерно  $20 \text{ см}^3$  заранее приготовленного раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Стаканчики закрыть крышкой и установить электролитический мостик, заполненный агар-агаром с  $\text{KNO}_3$ , серебряные электроды и один термодатчик.

4. Подключение электродов и термодатчика выполнить следующим образом: более положительный электрод (в любом случае это электрод, потенциал которого входит в уравнение для расчета ЭДС элемента со знаком плюс – *правый электрод* при схематической записи гальванического элемента) подключить к соответствующему каналу, а другой электрод – к разъему с маркировкой  $^+\ominus^-$ . Если полярность электродов изменилась в результате эксперимента или потенциал электрода, входящего в уравнение для расчета ЭДС элемента со знаком плюс, оказался более отрицательным, чем потенциал второго электрода, то в результате измерения будет фиксироваться потенциал с отрицательным значением. Например, серебряный электрод, в котором раствор не будет меняться в ходе эксперимента, подключить к разъему 5 (правый электрод), а второй электрод (левый электрод), в котором будет происходить разбавление раствора, – к разъему  $^+\ominus^-$ . Штекер термодатчика подключить к первому каналу (разъем 1).
5. Произвести выбор лабораторной работы. Для этого из пункта главного меню «1. Выбор установки» выбирается пункт «2. Электрохимия» (выбор производится контроллером автоматически – необходимо его только подтвердить).
6. Датчик температуры ассоциируется с первым измерительным каналом. Для этого в пункте главного меню «2. Каналы измерения» переместить курсор до канала 1 («1-й канал») и затем (после перехода ко второй строке с помощью клавиши «←» или «→») клавишами «↑» и «↓» выбрать пункт «1. Термодатчик». Далее, гальваническая ячейка ассоциируется с пятым каналом. Для этого курсор снова переместить к первой строке с помощью клавиши «←» или «→», затем выбираем «5-й канал» (клавишами «↓» и «↑») и потом (после перехода ко второй строке с помощью клавиши «←» или «→») клавишами «↓» и «↑» выбрать пункт «3. ЭДС (\*\*\*\*\*)».
7. Установить режим мониторинга результатов измерений. Для этого выбрать пункт главного меню «4. Мониторинг текущей работы», нажав клавишу «↵». Значение измеряемой разницы потенциалов отображается справа в верхнем ряду, а показания термодатчика – слева.
8. Перейти к экрану параметров измерений, нажав клавишу «↵». Выбрать ручной режим записи экспериментальных данных («ручной»). Установить номер банка, ячейки и «Интервал» измерений (в нашем случае это время задержки, после которого будет произведено измерение). Для получения более надежных данных рекомендуется включить «Усреднение».
9. Очередное измерение осуществить нажатием клавиши «Пуск» (Прим.: кнопка «Пуск» работает только в пункте главного меню «4. Мониторинг текущей работы»).
10. Произвести измерение ЭДС составленного гальванического элемента. Если значение ЭДС превышает по абсолютному значению 2 мВ, подготовку электродов повторить (п.1), а если не превышает, то продолжить выполнение работы.
11. Из одного из стаканов (например, левого) вылить раствор нитрата серебра и, не промывая, налить в него 20 см<sup>3</sup> подготовленного раствора галогенида калия.
12. Произвести измерение ЭДС гальванического элемента и занести полученное значение в табл. 8.1.
13. Разбавить раствор галогенида в левом стакане в два раза. Для этого отобрать пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора и влить вместо него 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (целесообразно использовать две пипетки – одну для раствора, другую – для воды). Произвести измерение ЭДС гальванического элемента и занести полученное значение в табл. 8.1.
14. Повторить разбавление раствора галогенида с последующим измерением ЭДС 3 раза (см. предыдущий пункт 13).
15. Окончание измерения произвести автоматически (отменить измерение можно нажатием клавиши «Стоп».) При этом номер ячейки в текущем банке автоматически увеличивается на единицу.
16. По окончании опытов можно просмотреть экспериментальные данные, войдя в пункт главного меню «5. Просмотр данных». Используя клавиши «←», «→» и «↓», «↑», редактируя номер банка и ячейки, можно просмотреть значения температуры, записанные в любой ячейке, то есть температуру от начального момента до конечного через заданный интервал времени.

### Запись результатов работы

1. Составить схему гальванического элемента для определения произведения растворимости галогенида серебра.
2. Написать электродные реакции. При этом учесть, что рассматриваемый гальванический элемент составлен из двух частей, каждая из которых представляет собой соответствующий электрод. После того как раствор из одной части заменяют раствором галогенида калия (не промывая при этом стаканчик), электрод первого рода в нем приобретает свойства электрода второго рода.
3. Провести расчет произведения растворимости по формулам

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}^+} a''_{\text{X}^-}}{L_{\text{AgX}}} \quad \text{и} \quad E = 0,000198 \cdot T \cdot \lg \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{X}^-}}{L_{\text{AgX}}}$$

для разных концентраций галогенид-иона. Следует учесть, что для небольших концентраций ионов в растворе (0,01 М и менее) и при отсутствии посторонних ионов можно принять активности ионов равными их концентрациям и проводить расчеты без учета коэффициентов активности. Результаты расчетов занести в табл. 9.1.12.

Таблица 9.1.12

#### Результаты расчетов произведения растворимости

№ п/п	T, К	C <sub>KX</sub> , моль/л	E, В	L <sub>AgX</sub>
1				
2				
3				
4				
Среднее значение L <sub>AgX<sub>cp</sub></sub>				

4. Усреднить полученные значения L<sub>AgX</sub> и занести в табл. 9.1.12.
5. Установить формулу галогенида, сравнив среднее значение L<sub>AgX<sub>cp</sub></sub> со справочными данными из табл. 9.1.13.

Таблица 9.1.13

#### Произведения растворимости малорастворимых солей серебра при 25 °С

Твердая фаза	L, моль/л	Твердая фаза	L, моль/л
AgBr	4,8·10 <sup>-13</sup>	AgI	8,1·10 <sup>-17</sup>
AgBrO <sub>3</sub>	6,1·10 <sup>-5</sup>	AgIO <sub>3</sub>	3,0·10 <sup>-8</sup>
AgCl	1,73·10 <sup>-10</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,24·10 <sup>-5</sup>
AgCN	1,6·10 <sup>-14</sup>	Ag <sub>2</sub> S	4,23·10 <sup>-50</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	4,7·10 <sup>-12</sup>	–	–

7. Рассчитать относительную погрешность измерения δ<sub>отн</sub> (%), сравнивая полученное усредненное значение L<sub>AgX<sub>cp</sub></sub> со справочной величиной L<sub>AgCl</sub>, приведенной в литературе [8]:

$$\delta_{\text{отн}} \% = \left| \frac{L_{\text{AgX}_{\text{cp}}} - L_{\text{AgCl}}}{L_{\text{AgX}_{\text{cp}}}} \right| \cdot 100 \%$$

Далее рекомендуется закрепить изученный материал путем самостоятельного выполнения обучающимися тестовых заданий по разделу 4.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.1)

#### Основная литература

1. Варданыан М.А. Физическая химия : учеб. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 164 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : лабораторный практикум. – Братск : Изд-во БрГУ, 2013. – 116 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Перечислите правила схематической записи электрохимических цепей.
2. Каков порядок выполнения потенциометрического определения произведения растворимости труднорастворимой соли?
3. Приведите формулу, связывающую электродный потенциал с активностью определяемого иона.
4. Как можно учесть неидеальность раствора при переходе от активности иона к его концентрации?
5. Приведите схему гальванического элемента для потенциометрического определения произведения растворимости труднорастворимой соли.

## **9.2. Методические указания для обучающихся по выполнению практических работ**

Целью практических занятий по дисциплине Теоретические основы физико-химических процессов является закрепление студентами знаний, полученных в процессе лекционных занятий и выполнения лабораторных работ. Форма организации обучающихся на практических занятиях - групповая.

**Подготовка к практическому занятию.** При подготовке к занятию обучающимся рекомендуется придерживаться следующего плана:

- прочитать название работы, уяснить цель работы и какие теоретические положения изучаются в ней;
- повторить соответствующий теоретический материал, найти ответы на вопросы, приведенные в начале описания работы, составить их краткий конспект;
- выполнить задания для самоконтроля, приведенные в конце описания работы;
- продумать, какой окончательный результат и вывод должен быть получен в данной практической работе.

**Форма отчета по практической работе.** Правильно оформленный отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

- полное название работы и её №;
- цель работы;
- письменные ответы на вопросы, приведенные в начале описания работы;
- выполненные задания, предложенные преподавателем на занятии;
- вывод (должен соответствовать цели работы).

**Критерии оценивания результатов практического занятия.** Учебные достижения обучающихся на практических занятиях оцениваются следующим образом:

- оценка «**пять**» ставится, если обучающийся заранее подготовился к работе, изучил его и ответил письменно на вопросы, приведенные в начале работы, активно участвовал в дискуссии, правильно и аккуратно составил отчет по работе, подготовил ответы на задания для самоконтроля;
- оценка «**четыре**» ставится, если выполнены все требования для оценки «пять», но было допущено два- три недочета, не более одной негрубой ошибки и одного недочета;
- оценка «**три**» ставится, если работа выполнена не полностью, но объем выполненной ее части позволяет получить правильный результат и вывод, обучающийся был малоактивен в процессе дискуссии;
- оценка «**два**» ставится, если работа выполнена не полностью, или объем выполненной части работы не позволяет сделать правильных выводов, или обучающийся был пассивен на дискуссии.

## **Практическое занятие №1. Первое начало термодинамики**

Цель работы: углубить знания о первом начале термодинамики, законе Гесса и его практическом применении.

Задание: При подготовке к данной практической работе рекомендуется изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [2] из п.[7]. Подготовить ответы на следующие вопросы:

1. Первый закон термодинамики и его применение к различным процессам.
2. Закон Гесса и следствия из него.
3. Что показывают и как определяются стандартные теплоты образования и сгорания, интегральные теплоты разбавления и растворения, теплота гидратообразования?

Порядок выполнения: При проведении дискуссии важно обратить внимание на следующие ключевые моменты.

*Первое начало термодинамики* (первый закон термодинамики) — один из основных законов этой дисциплины, представляющий собой конкретизацию общефизического закона сохранения энергии для термодинамических систем, в которых необходимо учитывать термические, массообменные и химические процессы. В форме закона сохранения (уравнения баланса энергии) первое начало используют в термодинамике потока и в неравновесной термодинамике. В равновесной термодинамике под первым законом термодинамики обычно подразумевают одно из следствий закона сохранения энергии. Исходя из этого нет единообразия формулировок первого начала, используемых в учебной и научной литературе.

На рис. 9.2.1 условно изображены энергетические потоки между выделенной термодинамической системой и окружающими телами. Величина  $Q > 0$ , если тепловой поток направлен в сторону термодинамической системы. Величина  $A > 0$ , если система совершает положительную работу над окружающими телами.

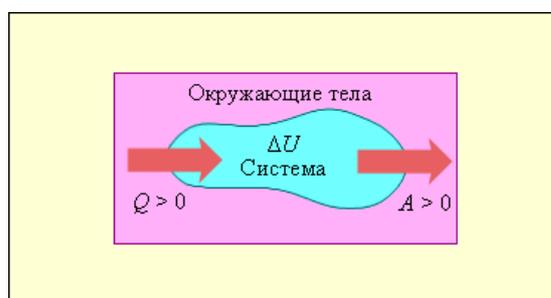


Рисунок 9.2.1. Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими телами в результате теплообмена и совершаемой работы

Если система обменивается теплом с окружающими телами и совершает работу (положительную или отрицательную), то изменяется состояние системы, т. е. изменяются ее макроскопические параметры (температура, давление, объем). Так как внутренняя энергия  $U$  однозначно определяется макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы, то отсюда следует, что процессы теплообмена и совершения работы сопровождаются изменением  $\Delta U$  внутренней энергии системы.

*Первый закон термодинамики* является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы. Он формулируется следующим образом:

*Изменение  $\Delta U$  внутренней энергии неизолрированной термодинамической системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами.*

$$\Delta U = Q - A.$$

Соотношение, выражающее первый закон термодинамики, часто записывают в другой форме:

$$Q = \Delta U + A.$$

*Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.*

Первый закон термодинамики является обобщением опытных фактов. Согласно этому закону, энергия не может быть создана или уничтожена; она передается от одной системы к другой и превращается из одной формы в другую. Важным следствием первого закона термодинамики является утверждение о невозможности создания машины, способной совершать полезную работу без потребления энергии извне и без каких-либо изменений внутри самой машины. Такая гипотетическая машина получила название *вечного двигателя (perpetuum mobile) первого рода*. Многочисленные попытки создать такую машину неизменно заканчивались провалом. Любая машина может совершать положительную работу  $A$  над внешними телами только за счет получения некоторого количества теплоты  $Q$  от окружающих тел или уменьшения  $\Delta U$  своей внутренней энергии.

Применим первый закон термодинамики к процессам в газах.

1. В *изохорном процессе* ( $V = \text{const}$ ) газ работы не совершает,  $A = 0$ . Следовательно,

$$Q = \Delta U = U(T_2) - U(T_1).$$

Здесь  $U(T_1)$  и  $U(T_2)$  – внутренние энергии газа в начальном и конечном состояниях. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (закон Джоуля). При *изохорном нагревании* тепло поглощается газом ( $Q > 0$ ), и его внутренняя энергия увеличивается. При *охлаждении* тепло отдается внешним телам ( $Q < 0$ ).

2. В *изобарном процессе* ( $p = \text{const}$ ) работа, совершаемая газом, выражается соотношением

$$A = p(V_2 - V_1) = p \Delta V.$$

Первый закон термодинамики для *изобарного процесса* дает:

$$Q = U(T_2) - U(T_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p \Delta V.$$

При *изобарном расширении*  $Q > 0$  – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При *изобарном сжатии*  $Q < 0$  – тепло отдается внешним телам. В этом случае  $A < 0$ . Температура газа при *изобарном сжатии* уменьшается,  $T_2 < T_1$ ; внутренняя энергия убывает,  $\Delta U < 0$ .

3. В *изотермическом процессе* температура газа не изменяется, следовательно, не изменяется и внутренняя энергия газа,  $\Delta U = 0$ .

Первый закон термодинамики для *изотермического процесса* выражается соотношением

$$Q = A.$$

Количество теплоты  $Q$ , полученной газом в процессе *изотермического расширения*, превращается в работу над внешними телами. При *изотермическом сжатии* работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.

Наряду с *изохорным*, *изобарным* и *изотермическим* процессами в термодинамике часто рассматриваются процессы, протекающие в отсутствие теплообмена с окружающими телами. Сосуды с теплонепроницаемыми стенками называются *адиабатическими оболочками*, а процессы расширения или сжатия газа в таких сосудах называются *адиабатическими*.

4. В *адиабатическом процессе*  $Q = 0$ ; поэтому первый закон термодинамики принимает вид

$$A = -\Delta U,$$

т. е. газ совершает работу за счет убыли его внутренней энергии.

Раздел физической химии, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, называется *термохимией*. Её экспериментальную основу представляет калориметрия, а теоретическим фундаментом является **закон Гесса**: *тепловые эффекты  $Q_v$  и  $Q_p$  не зависят от пути процесса и однозначно определяются конечным и начальным состояниями системы.*

Тепловой эффект  $Q_v$  соответствует изменению внутренней энергии при изохорном процессе:

$$Q_v = \Delta U,$$

т.е. вся поглощаемая системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Следовательно, измерив в закрытой «калориметрической бомбе» количество теплоты, выделяемой в процессе при  $V = \text{const}$ , можно рассчитать убыль или приращение внутренней энергии, являющейся функцией состояния системы.

Тепловой эффект  $Q_p$  соответствует изменению энтальпии системы при изобарном процессе:

$$Q_p = \Delta H,$$

т.е. вся поглощаемая системой теплота в изобарном процессе идет на увеличение энтальпии, также являющейся функцией состояния системы.

*Тепловой эффект химической реакции* – это максимальное количество теплоты, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при условиях равенства температуры продуктов реакции и исходных веществ ( $v = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ ) и при отсутствии других видов работы, кроме работы расширения.

Закон Гесса позволяет рассчитать для химических процессов тепловые эффекты, которые не могут быть измерены экспериментально (например, теплоты образования кристаллогидратов). Расчетный способ определения тепловых эффектов имеет большое значение для исследования объектов окружающей среды, часто представляющих сложные вещества и системы.

Рассмотрим важнейшие тепловые эффекты.

*Стандартная теплота образования  $\Delta H_{f298}^\circ$*  – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при стандартных условиях ( $p = 1$  атм и  $T = 298$  К). Как правило,  $\Delta H_{f298}^\circ$  не удастся определить прямым калориметрическим измерением. Её вычисляют по закону Гесса на основании измерений теплот сгорания (органические вещества) или растворения (неорганические вещества). Теплоты образования используют для расчета тепловых эффектов любых реакций.

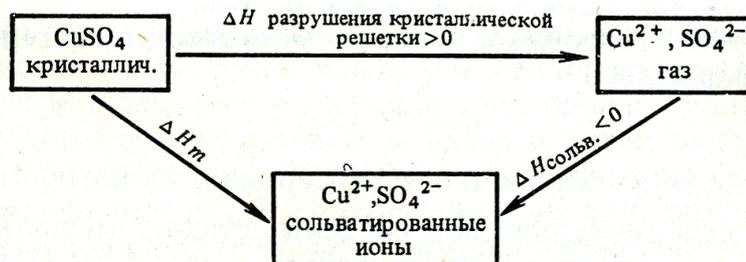
*Стандартная теплота сгорания  $\Delta H_{\text{сгор}}^\circ$*  – это тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества при стандартных условиях с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др. Теплоты сгорания с большой точностью ( $\pm 0,01$  %) измеряют в так называемых «калориметрических бомбах». Однако точность вычисленных из них теплот образования и тепловых эффектов реакций с использованием закона Гесса оказывается значительно более низкой.

*Интегральная теплота растворения  $\Delta H_m$*  – это изменение энтальпии системы при растворении 1 моля вещества в некотором количестве чистого растворителя. Индекс  $t$  показывает численное значение концентрации раствора по моляльной шкале.

Интегральная теплота растворения зависит от концентрации получившегося раствора. Эта величина принимает как положительные, так и отрицательные значения.

В общем случае процесс растворения можно представить в виде двух основных стадий:

- 1) разрушение кристаллической решетки с образованием газообразных ионов, при котором теплота поглощается;
- 2) сольватация (гидратация) газообразных ионов в растворителе (воде), при которой теплота выделяется;



Знак  $\Delta H_m$  определяется соотношением теплот разрушения кристаллической решетки и сольватации (гидратации). Установлено, что теплота растворения зависит от свойств растворимого вещества, природы растворителя, температуры и концентрации раствора и может изменяться в широких пределах от нуля до десятков килокалорий на моль растворенного вещества. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося раствора.

Теплота растворения газов обычно близка к теплоте их конденсации, а твердых веществ с атомной или молекулярной кристаллической решеткой – к теплоте плавления.

*Дифференциальная теплота растворения* – это тепловой эффект растворения 1 г или 1 моля вещества в таком большом количестве растворителя, что изменение его концентрации при растворении соли можно считать равным нулю. Дифференциальные теплоты растворения находят расчетным путем.

*Интегральная теплота разбавления*  $\Delta H_m^0$  – это теплота разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества, при концентрации  $m$  до бесконечного разведения,  $m \rightarrow 0$ .

*Промежуточная теплота разбавления*  $\Delta H_{m_2}^{m_1}$  соответствует разбавлению раствора, содержащего 1 моль вещества, от концентрации  $m_2$  до концентрации  $m_1$  ( $m_2 > m_1$ ).

Соотношения между теплотами разбавления и интегральными теплотами растворения выражаются уравнениями

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_0 - \Delta H_m,$$

$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}.$$

*Теплота гидратообразования* – это теплота, которую система выделяет при присоединении к 1 молю кристаллической безводной соли соответствующего количества кристаллизационной воды. Например, теплоту гидратообразования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  рассчитывают по измеренным интегральным теплотам растворения водной и безводной соли при образовании раствора одинакового состава:



Обозначив через  $(\Delta H_m)_3$ ,  $(\Delta H_m)_1$  и  $(\Delta H_m)_2$  соответственно тепловые эффекты гидратообразования  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , растворения безводной  $\text{CuSO}_4$  и водной  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  соли и используя закон Гесса, можно записать:

$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_2 + (\Delta H_m)_3,$$

откуда

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

Тепловые эффекты  $(\Delta H_m)_1$  и  $(\Delta H_m)_2$  можно рассчитать, если измерить тепловые эффекты  $\Delta H_i$  растворения отдельных навесок кристаллогидрата и безводной соли. Для этого необходимо определить с помощью калориметра изменение температуры  $\Delta T_i$  при растворении определенной, точно известной навески исследуемой соли. Тогда  $\Delta H_i = \Delta T_i \cdot \sum m_i c_i$ , где  $m_i$  и  $c_i$  – массы и удельные теплоемкости составных частей калориметрической системы.

*Теплота нейтрализации* – это тепловой эффект реакции образования 1 моль жидкой воды из ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

*Теплоты полиморфных и агрегатных превращений* (испарения, плавления, возгонки и т.п.) – это теплоты перехода 1 моля вещества из одной кристаллической модификации в другую или из одного агрегатного состояния в другое. Известны и другие тепловые эффекты: смачивания, набухания и т.п.

*Измерения тепловых эффектов* физико-химических процессов производят в калориметрах различных типов. Схема простейшего калориметра приведена на рис. 9.2.2.

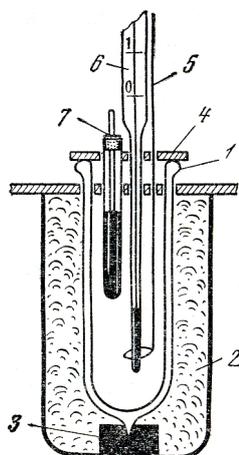


Рис. 9.2.2. Схема калориметра:

- 1 – металлический стакан или сосуд Дьюара;
- 2 – воздушная оболочка;
- 3 – подставка; 4 – крышка;
- 5 – мешалка;
- 6 – термометр Бекмана;
- 7 – ампула с испытуемым веществом

Важнейшими частями калориметра являются калориметрический сосуд с жидкостью, в которой растворяется исследуемое вещество, и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляются пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой. В лабораторной работе применяется калориметр с изотермической оболочкой. Он встроен в модуль «Термостат» учебно-лабораторного комплекса «Химия», используемого нами при калориметрических измерениях.

Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса приводит к изменению температуры, фиксируемому датчиком температуры. *По изменению температуры рассчитывают тепловые эффекты различных процессов, или теплоемкости.*

Изобарные тепловые эффекты измеряют в калориметрах с постоянной или переменной температурой, а теплоты растворения, разведения, нейтрализации и агрегатных переходов – в калориметрах с изотермической оболочкой.

Определить действительное изменение температуры в калориметрических опытах можно двумя способами – *аналитическим и графическим*. В лабораторных работах принят графический способ определения  $\Delta T$ , как более простой, по надежности не уступающий аналитическому и позволяющий судить об особенностях протекания исследуемого процесса.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. -164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Какие параметры характеризуют состояние систем?
2. Приведите математические формулы первого закона термодинамики применительно к различным процессам.
3. Для каких условий справедлив закон Гесса?
4. Укажите области применения следствий из закона Гесса.
5. Тепловые эффекты каких процессов определяют с помощью калориметрической установки?

## **Практическое занятие № 2. Второе и третье начало термодинамики**

Цель работы: закрепить знания о втором и третьем законах термодинамики и их практическом применении.

Задание: При подготовке к практическому занятию повторить следующий теоретический материал с использованием литературы [1] и [2] из п.[7]:

1. Энтропия как мера беспорядочности системы.
2. Второй закон термодинамики и его практическое применение.
3. Энтропия как критерий самопроизвольности процесса.
4. Третий закон термодинамики.
5. Характеристические функции: энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии рекомендуется обратить внимание на следующие ключевые моменты:

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением количества теплоты и работы при различных физических и химических процессах. Однако на вопрос, возможен ли данный процесс вообще и, если возможен, то в каком направлении и с какой полнотой он будет протекать в заданных условиях, первое начало термодинамики ответить не может.

На этот вопрос отвечает второе начало термодинамики, которое, как и первое, является постулатом и имеет несколько формулировок. Но прежде чем их рассматривать, необходимо познакомиться с такими понятиями, как процессы самопроизвольные и несамопроизвольные, термодинамически обратимые и необратимые.

*Самопроизвольные процессы* – процессы, которые протекают без вмешательства со стороны окружающей среды. Они сопровождаются уменьшением внутренней энергии системы и передачей ее в окружающую среду в форме теплоты или работы или, наоборот, увеличением внутренней энергии за счет теплоты или работы, полученной из окружающей среды. К самопроизвольным процессам относятся: переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой и т.д.

*Несамопроизвольные процессы* – процессы, которые сами собой совершаться не могут, то есть протекающие за счет «вмешательства извне». Примерами таких процессов являются: переход теплоты от холодного тела к горячему, переход вещества из области с меньшей концентрации в область с большей, выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и т.д. Несамопроизвольные процессы в изолированных системах невозможны.

Различают обратимые и необратимые процессы. *Обратимыми* называют процессы, после протекания которых и систему, и окружающую среду можно вернуть в первоначальное состояние. При этом в обратном процессе система проходит через те же промежуточные

состояния, что и в прямом, но в обратном порядке. В обратимом процессе все термодинамические функции принимают экстремальные значения. Например, работа, совершаемая в обратимом процессе, является наибольшей и называется максимально полезной. Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть.

*Необратимые процессы* – процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. В этом случае систему можно вернуть в первоначальное состояние, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения. К необратимым процессам относятся: механическое трение твердых поверхностей, потеря тепла в окружающую среду, электрическое сопротивление, переход вещества из области с высоким давлением в область с низким и т.д. Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия.

Второе начало термодинамики является одним из наиболее общих законов природы, действие которого распространяется на самые разные системы. Как и первое, второе начало термодинамики является постулатом, все выводы, вытекающие из него, всегда находили подтверждение на опыте.

*Формулировки второго начала термодинамики:*

– никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному является единственным результатом процесса (формулировка Клаузиуса);

– никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса (формулировка Томсона);

– невозможно создание вечного двигателя второго рода (формулировка Оствальда). Под вечным двигателем второго рода понимают машину, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды без передачи части тепла холодильнику.

Приведенные формулировки сводятся к тому, что протекание самопроизвольных процессов сопровождается рассеиванием тепла в окружающую среду. Для количественной характеристики рассеянной энергии в 1865 г. Клаузиус ввел новую функцию состояния – *энтропию*, которая является функцией теплоты процесса:

$$\Delta S = f(Q).$$

*Физический смысл энтропии.* Второе начало термодинамики – это обобщение наблюдений о том, что в теплоту превращаются любые виды энергии в эквивалентных количествах, тогда как теплоту в другие виды энергии в эквивалентных количествах превратить нельзя (из теплоты нельзя получить эквивалентное количество работы). При превращении теплоты в работу какое-то ее количество всегда будет рассеиваться в окружающую среду. В связи с этим внутреннюю энергию изолированной системы рассматривают как сумму свободной и связанной энергий. Свободная энергия – это та часть внутренней энергии, которая способна превращаться в полезную работу. Связанная энергия – это та часть внутренней энергии, которая рассеивается в виде теплоты и никогда, ни при каких условиях не может превратиться в работу.

*Энтропия является мерой связанной энергии.* Величина энтропии  $S$  является критерием работоспособности изолированной системы: чем больше  $S$ , тем больше связанная энергия  $TS$  и меньше  $G$  (так как их сумма – величина постоянная), тем меньше работоспособность системы.

Энтропия характеризует интенсивность броуновского движения частиц и меру беспорядка в системе и возрастает при любых процессах, связанных с увеличением интенсивности движения частиц и хаотичности их расположения в пространстве (повышение температуры, смешение, испарение, плавление, диссоциация молекул и т.д.).

Физический смысл энтропии объясняет и уравнение Больцмана, в котором абсолютная энтропия связана с термодинамической вероятностью процесса:

$$S = k \ln \omega,$$

где  $S$  – абсолютная энтропия,  $k$  – постоянная Больцмана;  $\omega$  – термодинамическая вероятность процесса (число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние).

Из данного уравнения следует, что энтропия является мерой термодинамической вероятности процесса и мерой неупорядоченности (беспорядка) в системе, поскольку термодинамическая вероятность тем выше, чем больше беспорядка в системе.

Энтропия вещества в газообразном состоянии будет всегда больше энтропии этого же вещества в жидком состоянии и больше, чем в твердом, например:

$$\Delta S_{298(\text{лед})}^{\circ} < \Delta S_{298(\text{вода})}^{\circ} < \Delta S_{298(\text{вод.пар})}^{\circ}.$$

Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере усложнения молекул, например:

$$\Delta S_{298(\text{CO})}^{\circ} < \Delta S_{298(\text{CO}_2)}^{\circ}.$$

Математическая запись второго начала термодинамики следующая:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ – для обратимых процессов;}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ – для необратимых процессов,}$$

где  $\frac{\delta Q}{T}$  – приведенная теплота.

Для обратимых процессов в изолированной системе энтропия является постоянной величиной ( $\delta Q = 0$ ,  $dS = 0$ ), следовательно,  $\Delta S = 0$ . Для необратимых самопроизвольных процессов в изолированной системе  $\delta Q = 0$ ,  $dS > 0$ , следовательно,  $\Delta S > 0$ .

Таким образом, для обратимых процессов второе начало термодинамики выступает как закон о существовании и сохранении энтропии, а для необратимых – как закон о существовании и возрастании энтропии.

*В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться лишь такие процессы, в результате которых энтропия системы возрастает; процесс идет до тех пор, пока она не достигнет максимального для данных условий значения.*

Энтропия – функция состояния системы, ее изменение не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Энтропия – величина аддитивная. У равновесной системы она равна сумме энтропий отдельных ее частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропий ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий в отдельных стадиях процесса:

$$\Delta S_{\text{процесса}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$

Подставляя вместо  $\Delta Q$  выражение из первого начала термодинамики, получим *объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики*:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'.$$

*Энтропия как критерий самопроизвольности процесса*

Изменение энтропии (рис. 9.2.3) является критерием направления процесса в изолированной системе, которая имеет постоянную внутреннюю энергию и постоянный объем ( $U, V = \text{const}$ ).

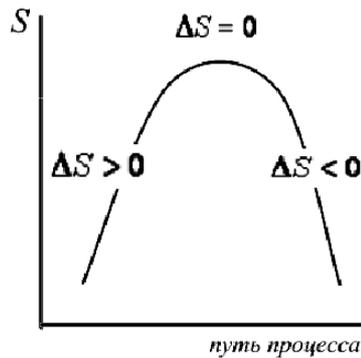


Рис. 9.2.3. Изменение энтропии при протекании процесса

Если  $dS_{U,V} = 0$  и  $\Delta S_{U,V} = 0$ , то в изолированной системе протекает обратимый равновесный процесс. В этом случае энтропия достигает максимально возможной величины.

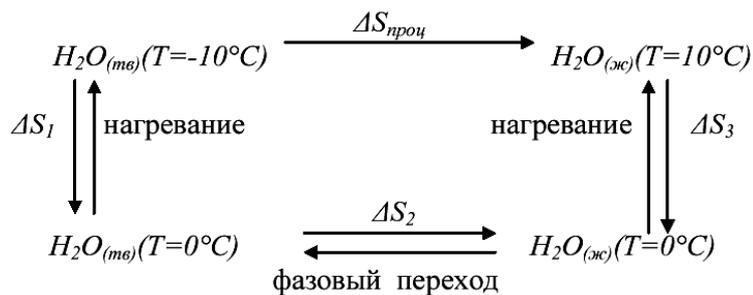
Если  $dS_{U,V} > 0$  и  $\Delta S_{U,V} > 0$ , то в изолированной системе протекает необратимый самопроизвольный процесс.

Если  $dS_{U,V} < 0$  и  $\Delta S_{U,V} < 0$ , то в изолированной системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс. Такие процессы термодинамически не вероятны и в изолированной системе не осуществимы.

*Расчет изменения энтропии в различных процессах.* Большинство реальных процессов необратимо, то есть рассчитать энтропию нельзя. Так как энтропия является функцией состояния системы, то ее изменение в обратимом и необратимом процессах одинаково. Для вычисления изменения энтропии в данном реальном необратимом процессе его (мысленно) разбивают на стадии, которые проводятся обратимо, вычисляют для них изменение энтропий, суммируют эти изменения и получают изменение энтропии в данном необратимом процессе.

Например, для расчета изменения энтропии в необратимом процессе нагревания льда, находящегося при  $T = -10^\circ\text{C}$ , до состояния жидкой воды при  $T = 10^\circ\text{C}$  ( $\Delta S_{\text{проц}}$ ) процесс разбиваем на три обратимые стадии: стадию нагревания льда от  $T = -10^\circ\text{C}$  до  $T = 0^\circ\text{C}$  ( $\Delta S_1$ ); стадию фазового перехода – плавления льда ( $\Delta S_2$ ); стадию нагревания воды от  $T = 0^\circ\text{C}$  до  $T = 10^\circ\text{C}$  ( $\Delta S_3$ ), тогда получаем

$$\Delta S_{\text{проц}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3.$$



*Третье начало термодинамики (постулат Планка): энтропия правильно образованного кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.* Этот постулат позволяет проводить расчет значений абсолютных энтропий  $S$ . Абсолютная энтропия чистого вещества увеличивается с температурой (рис.9.2.4).

Как видно из рис. 9.2.4, возрастание энтропии при нагревании вещества носит плавный характер, а в области фазовых переходов наблюдается ее скачкообразное возрастание, что связано с резким увеличением беспорядка в системе. Абсолютные значения энтропии при стандартных условиях  $\Delta S_{298}^\circ$  приводятся в справочниках физико-химических величин.

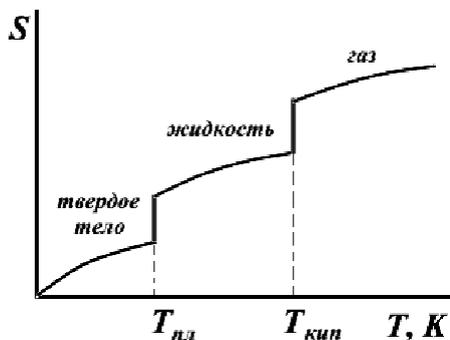


Рис. 9.2.4. Изменение энтропии при повышении температуры

По этим значениям рассчитывают изменение энтропии (при  $T = 298 \text{ K}$ ) в ходе химической реакции по уравнению

$$\Delta S = \sum \nu_{\text{прод.реакции}} S_{298}^{\circ}(\text{прод.реакции}) - \sum \nu_{\text{исх.в-в}} S_{298}^{\circ}(\text{исх.в-в}) .$$

*Характеристические функции.* Понятие характеристических функций в термодинамику было введено Массье (1869), а обосновано и развито Гиббсом. Функция называется характеристической, если с помощью этой функции и ее частных производных можно определить в явном виде все термодинамические свойства (т.е. свойства, которые зависят только от температуры, давления, объема и состава). Характеристичность является следствием выбора независимых переменных (параметров состояния). К классу характеристических функций относятся энергия Гиббса ( $G$ ) – изобарно-изотермический потенциал и энергия Гельмгольца ( $A$ ) – изохорно-изотермический потенциал.

*Энергия Гиббса.* Для выяснения физического смысла энергии Гиббса запишем объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'$$

и решим его относительно полезной работы  $\delta W'$ :

$$-\delta W' \geq dU + pdV - TdS .$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение и называется максимально полезной работой  $W_{\text{max}}$ . В случае обратимого процесса при  $p, T = \text{const}$

$$-\delta W' = d(U + pV - TS) = d(H - TS) = dG,$$

где функция состояния  $G = U + pV - TS = H - TS$  называется энергией Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Из данного уравнения вытекает физический смысл энергии Гиббса:

$$-\delta W' = dG.$$

*При постоянных давлении и температуре максимально полезная работа для обратимого процесса совершается за счет уменьшения энергии Гиббса.* Это означает, что любая термодинамическая система всегда стремится к уменьшению термодинамического потенциала до минимального в данных условиях значения. Это стремление, называемое химическим сродством, является движущей силой процесса. За количественную меру химического сродства принята величина максимально полезной работы, равная убыли соответствующего термодинамического потенциала. В изобарно-изотермических условиях мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса.

Изменение энергии Гиббса является критерием направления процесса в открытых системах при  $p, T = \text{const}$  (рис. 9.2.5).

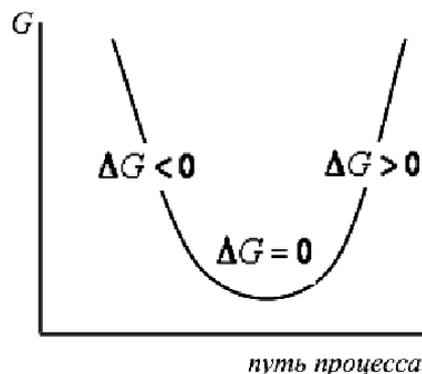


Рис. 9.2.5. Изменение энергии Гиббса при протекании процесса

В отсутствие полезной работы ( $-\delta W' = 0$ ) возможны следующие случаи:

- если  $dG = 0$ ,  $\Delta G = 0$ , то в системе протекает обратимый равновесный процесс. В этом случае энергия Гиббса достигает минимально возможного значения;
- если  $dG < 0$ ,  $\Delta G < 0$ , то в системе протекает необратимый самопроизвольный процесс;
- если  $dG > 0$ ,  $\Delta G > 0$ , то в системе протекает необратимый не самопроизвольный процесс. Такие процессы протекают лишь при совершении работы извне над системой.

Поведение всякой термодинамической системы определяется одновременным действием двух факторов:

- энтальпийного – стремлением системы к минимуму тепловой энергии;
- энтропийного – стремлением ее к максимальному беспорядку.

Величина стандартного изменения энергии Гиббса  $G$  есть мера химического сродства исходных веществ.

По уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  можно сделать заключение о возможности протекания следующих химических процессов:

1. Экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ):

- а) если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G < 0$ , экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно;
- б) если  $\Delta S < 0$ , то процесс будет идти самопроизвольно при  $\Delta H > T\Delta S$  (при низких температурах).

2. Эндотермические реакции ( $\Delta H > 0$ ):

- а) если  $\Delta S > 0$ , то процесс будет идти самопроизвольно при  $\Delta H < T\Delta S$  (при высоких температурах).
- б) если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G > 0$ , самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Изменение энергии Гиббса в обратимом процессе можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G = Vdp - SdT,$$

откуда следует, что энергия Гиббса увеличивается с ростом давления и уменьшается с повышением температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния системы и величиной аддитивной. Если процесс является сложным и необратимым, то его (мысленно) разбивают на обратимые стадии, рассчитывают изменение энергии Гиббса для каждой из них и находят изменение энергии в сложном необратимом процессе:

$$\Delta G_{\text{проц}} = \sum \Delta G_{\text{стадий}}.$$

*Энергия Гельмгольца.* Для выяснения физического смысла энергии Гельмгольца запишем объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики

$$TdS \geq dU + pdV + \delta W'$$

и решим его относительно полезной работы  $\delta W'$ :

$$-\delta W' \geq dU + pdV - TdS.$$

В обратимом процессе полезная работа имеет наибольшее значение и называется максимально полезной работой  $W_{\text{max}}$ . В случае обратимого процесса при  $V, T = \text{const}$

$$-\delta W' = d(U - TS) = dA,$$

где функция состояния  $A = U - TS$  называется *энергией Гельмгольца* (изохорно-изотермический потенциал).

Отсюда вытекает физический смысл энергии Гельмгольца:

$$-\delta W' = dA.$$

При постоянных объеме и температуре максимальная полезная работа для обратимого процесса совершается за счет уменьшения энергии Гельмгольца.

Изменение энергии Гельмгольца является критерием направления процесса в закрытых системах при  $V, T = \text{const}$  (рис. 9.2.6).

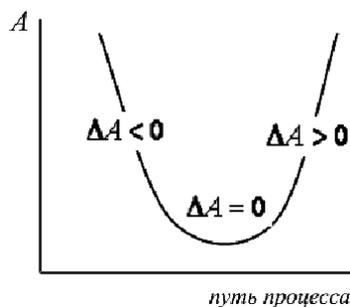


Рис. 9.2.6. Изменение энергии Гельмгольца при протекании процесса

В отсутствие полезной работы ( $-\delta W' = 0$ ) возможны следующие случаи:

– если  $dA=0$ ,  $\Delta A = 0$ , то в системе протекает обратимый равновесный процесс. В этом случае энергия Гельмгольца достигает минимально возможного значения;

– если  $dA < 0$ ,  $\Delta A < 0$ , то в системе протекает необратимый самопроизвольный процесс;

– если  $dA > 0$ ,  $\Delta A > 0$ , то в системе протекает необратимый несамопроизвольный процесс.

Такие процессы протекают лишь при совершении работы извне над системой.

Изменение энергии Гельмгольца в обратимом процессе можно рассчитать по уравнению

$$dA = -pdV - SdT,$$

из которого следует, что энергия Гельмгольца убывает при возрастании объема и температуры. Энергия Гельмгольца является функцией состояния системы и величиной аддитивной. Если процесс является сложным и необратимым, то его (мысленно) разбивают на обратимые стадии, рассчитывают изменение энергии Гельмгольца для каждой из них и находят ее изменение в сложном необратимом процессе:

$$\Delta A_{\text{проц}} = \sum \Delta A_{\text{стадий}}.$$

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Приведите примеры физико-химических процессов, в которых имеет место увеличение или уменьшение энтропии.
2. Какие формулировки второго и третьего законов термодинамики Вам известны?
3. По каким формулам рассчитывается изменение энтропии в различных процессах?
4. Для каких определений используются характеристические функции?

### Практическое занятие №3. Кинетика простых и сложных реакций

Цель работы: закрепить знания о кинетических параметрах химической реакции.

Задание: При подготовке к данной практической работе рекомендуется изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [2] из п.[7]. Подготовить ответы на следующие вопросы:

1. Понятие скорости гомогенной и гетерогенной химической реакции.
2. Молекулярность и порядок химической реакции.
3. Методы определения константы скорости реакции.
4. Влияние температуры на скорость химической реакции.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии рекомендуется обратить внимание на следующие ключевые моменты:

*Понятие скорости химической реакции.* Кинетикой химических реакций называется учение о скоростях и условиях протекания химических процессов. Реакция, в которой все вещества находятся в одной фазе и процесс протекает в объеме, называется *гомогенной*. Если вещества находятся в разных фазах и реакция идет на границе раздела фаз, то реакция называется *гетерогенной*. Скорость химической реакции зависит от концентрации, природы реагирующих веществ, температуры, катализатора.

Скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Различают *среднюю скорость* в интервале времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ :

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

и *истинную* – значение скорости за бесконечно малый промежуток времени (производная концентрации  $C$  по времени):

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$$

Скорость всегда положительна. В дальнейшем будем оперировать только с истинными скоростями.

Согласно *закону действия масс*, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Это правило определяет влияние концентрации веществ на скорость реакции. Например, для реакции



скорость выражается кинетическим уравнением

$$v = \frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m,$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции;  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации реагирующих веществ, моль/л: при  $C_A = C_B = 1$  моль/л,  $v = k$  ( $k$  – константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора).

Концентрации твердых веществ в гетерогенных реакциях не входят в выражение для скорости.

*Кинетическая классификация реакций.* В кинетике химические реакции различаются по признаку молекулярности или порядка реакций.

*Молекулярность* определяется количеством частиц (атомов, молекул, ионов), участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, в результате которого образуются новые частицы.

Молекулярность – целое положительное число. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Поскольку вероятность одновременного столкнове-

ния трех частиц мала, тримолекулярные реакции встречаются редко. Так, закон действующих масс записывают в виде кинетического уравнения:

$$v = k \cdot C_A - \text{для мономолекулярной реакции } A \rightarrow B;$$

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B - \text{для бимолекулярной реакции } A + B = AB;$$

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B^2 - \text{для тримолекулярной реакции } A + 2B = AB_2,$$

где  $v$  – скорость реакции;  $k$  – константа скорости реакции.

подавляющее большинство химических реакций протекает в несколько стадий, поэтому для характеристики кинетики экспериментально изучаемых химических реакций вводится понятие *порядка реакции*.

Полным порядком прямой реакции называется сумма показателей степеней ( $n + m$ ) для концентраций реагентов, входящих в экспериментальное кинетическое уравнение. Показатель степени, с которым концентрация данного реагента входит в кинетическое уравнение, называется *частным порядком реакции по данному реагенту*, например:  $n$  – порядок реакции по веществу  $A$ . Обычно порядок реакции меняется от 0 до 3.

В простых реакциях порядок и молекулярность совпадают: мономолекулярные элементарные реакции являются реакциями первого порядка, бимолекулярные – второго. В сложных реакциях молекулярность и порядок обычно не совпадают.

Если в реакции одно из веществ находится в очень большом избытке и его концентрация практически не меняется во время реакции, то произведение константы на концентрацию остается величиной постоянной. Такие реакции называются *псевдомономолекулярными*.

*Влияние температуры на скорость реакции.* Скорость почти всех химических реакций возрастает в 2...4 раза при повышении температуры на 10 °C (*правило Вант-Гоффа*). Более точное влияние температуры на константу скорости одностадийной реакции устанавливает уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (3.1)$$

где  $k$  – константа скорости;  $A$  – постоянная, предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации реакции, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.2)$$

Под *энергией активации реакции*  $E_a$  понимают избыток такой энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию. Размерность  $E_a$  выражается в Дж/моль. Ее величина составляет десятки тысяч джоулей.

Энергия активации представляет собой потенциальный барьер, преодолеть который необходимо для протекания реакции.

Предэкспоненциальный член  $A$  соответствует общему числу столкновений двух молекул в единицу времени и может быть рассчитан исходя из кинетической теории, а произведение

$A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$  отвечает числу активных столкновений, приводящих к химическому превращению.

Рассчитанные значения  $A$  не всегда совпадают с экспериментальными. Объяснение наблюдаемых отклонений и возможность расчета скоростей реакций на основании свойств реагирующих веществ дает *теория переходного состояния*. Основное положение этой теории состоит в том, что при элементарном акте любой химической реакции промежуточным состоянием является образование активного комплекса, в котором в результате сильного соударения происходит перегруппировка валентных связей. Активный комплекс находится в неустойчивом переходном состоянии и распадается с образованием продуктов реакции.

Если прямая реакция экзотермическая, то запас энергии исходных веществ больше запаса энергии конечных продуктов. При осуществлении такой реакции выделяется теплота  $Q_v = \Delta U = E_2 - E_1, \Delta U > 0$  (рис. 9.2.7, а). Если же прямая реакция эндотермическая, то  $Q_v = \Delta U = E_2 - E_1 < 0$  (рис. 9.2.7, б). Энергия активации прямой реакции  $E_1$  равна разности между энтальпией активного комплекса и энтальпией системы в исходном состоянии. Для обратной реакции энергия активации равна  $E_2$ . Разность энергий активации прямой и обратной реакций равна  $\Delta H$  – тепловому эффекту реакции. Эта величина имеет положительный или отрицательный знак в зависимости от того, будет ли реакция экзотермической или эндотермической.

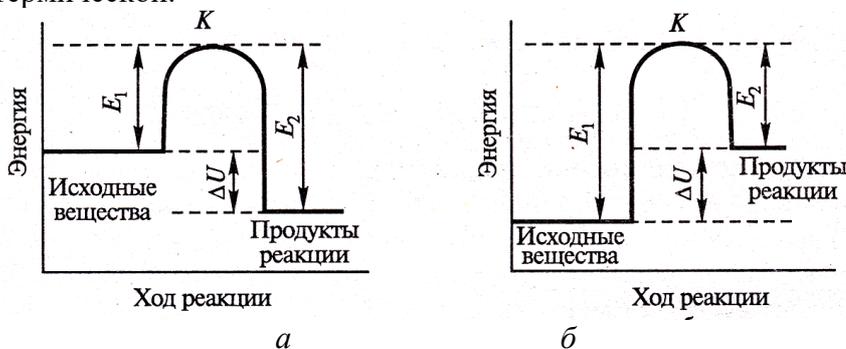


Рис. 9.2.7. Изменение энергии в ходе реакции

Из логарифмической формы уравнения Аррениуса следует, что между логарифмом константы скорости реакции и обратной температурой существует линейная зависимость (рис. 9.2.8). Значит, величину  $E$  можно определить по уравнению (3.2), построив график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $\text{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\ln A$ , независимо от порядка реакции. Тогда энергия активации

$$E_a = -R \cdot \text{tg}\alpha, \quad (3.3)$$

где

$$\text{tg}\alpha = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{1/T_2 - 1/T_1},$$

$k_1$  и  $k_2$  – константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/моль·К.

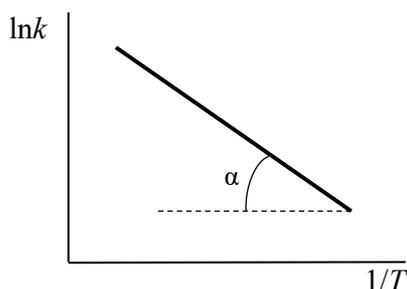


Рис. 9.2.8. Графическая зависимость  $\ln k = f(1/T)$

Расчет  $E_a$  можно провести и аналитически, интегрируя уравнение Аррениуса (3.1) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  и от  $k_1$  до  $k_2$ :

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_2 - k_1)}{T_2 - T_1}. \quad (3.4)$$

Влияние температуры на скорость реакции рассмотрим на примере реакции разложения мурексида в кислой среде. Мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты –  $\text{MurNH}_4$ ) в кислой среде разлагается на урамил и аллоксан:



Скорость реакции распада мурексида в кислой среде описывают кинетическим уравнением

$$v = kC_{\text{Mur}}C_{\text{кисл}},$$

где  $k$  – константа скорости;  $C_{\text{Mur}}$  – концентрация мурексида, моль/л;  $C_{\text{кисл}}$  – концентрация кислоты, моль/л.

Так как кислота берется в избытке, то ее концентрация практически не меняется, и произведение константы на концентрацию остается постоянной величиной:

$$k \cdot C_{\text{кисл}} = k^*.$$

Тогда  $v = k^* \cdot C_{\text{Mur}}$ , т.е. реакция разложения мурексида в кислой среде является реакцией псевдопервого порядка по мурексиду:

$$v = \frac{dc}{d\tau} = -k^* \cdot C_{\text{Mur}}.$$

В результате интегрирования получаем решение уравнения реакции первого порядка:

$$C_{\text{Mur}} = C_0 \cdot e^{-k^* \cdot \tau}, \quad (3.5)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация раствора мурексида;  $\tau$  – время, с;  $e$  – основание натурального логарифма.

*Графическое определение константы скорости реакции.* Реакция разложения мурексида в кислой среде сопровождается изменением окраски от фиолетовой до бесцветной, поэтому для изучения кинетики реакции используется спектрофотометрический метод.

Благодаря поглощению веществом лучистой энергии в определенной области спектра, свет, прошедший через раствор, имеет в этой области интенсивность  $I$ , меньшую, чем интенсивность падающего света  $I_0$ . Уменьшение интенсивности светового потока зависит от числа поглощающих молекул, т.е. от толщины слоя жидкости  $l$  и от концентрации вещества в растворе  $C_{\text{Mur}}$ , и подчиняется закону Бугера–Бееера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-K \cdot C_{\text{Mur}} \cdot l},$$

где  $K$  – коэффициент поглощения;  $C_{\text{Mur}}$  – молярная концентрация раствора мурексида, моль/л;  $l$  – толщина кюветы.

Логарифмируя уравнение, получаем

$$\lg \frac{I_0}{I} = K \cdot C_{\text{Mur}} \cdot l.$$

Отношение  $\frac{I}{I_0} = T$  называют пропусканием, а  $\lg \frac{I_0}{I} = D$  – оптической плотностью. Следовательно,

$$D = K \cdot C_{\text{Mur}} \cdot l.$$

С учетом уравнения (3.5) для реакции разложения мурексида можно записать

$$D = K \cdot C_0 \cdot e^{-k^* \cdot \tau} \cdot l,$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $\tau$ .

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\ln \frac{D_0}{D} = k^* \cdot \tau,$$

где  $D_0$  – интенсивность падающего света,  $D_0 = K \cdot C_0 \cdot l$ .

Отсюда следует, что

$$\ln D = -k^* \cdot \tau + \ln D_0.$$

Зависимость  $\ln D$  от времени является линейной зависимостью (рис. 9.2.9) с тангенсом угла наклона  $\alpha$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln D_2 - \ln D_1}{\tau_2 - \tau_1} = -k^*,$$

где  $D_2$  и  $D_1$  – оптические плотности раствора в момент времени  $\tau_2$  и  $\tau_1$ .

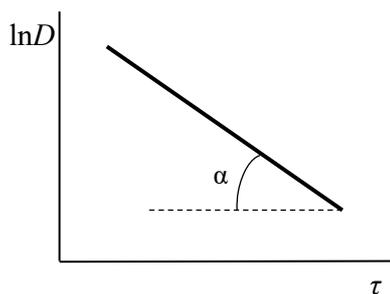


Рис. 9.2.9. Графическая зависимость  $\ln D = f(\tau)$

Следовательно,

$$k^* = -\operatorname{tg} \alpha. \quad (3.6)$$

Тогда

$$k = \frac{k^*}{C_{\text{кисл}}}. \quad (3.7)$$

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданыян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданыян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

#### Контрольные задания для самопроверки

1. Какие параметры химической реакции называются кинетическими?
2. Что показывают молекулярность и порядок химической реакции.
3. Как можно определить порядок простой и сложной реакций?
4. Какой вид имеют графические зависимости изменения концентрации во времени в реакциях нулевого, первого, второго и третьего порядков?
5. Приведите примеры сложных реакций: последовательных, параллельных, обратимых.

### **Практическое занятие №4. Катализ**

Цель работы: закрепить знания о каталитических процессах, протекающих в различных физико-химических системах.

Задание: При подготовке к данной практической работе рекомендуется изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [2] из п. [7]. Подготовить ответы на следующие вопросы:

1. Катализаторы и ингибиторы.
2. Основы гомогенного и гетерогенного катализа.
3. Автокатализ.
4. Ферментативный катализ.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии рекомендуется обратить внимание на следующие ключевые моменты:

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая, в свою очередь, зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в структуру активированного комплекса могут входить вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами; очевидно, что в этом случае изменяется и величина энергии активации процесса. В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером.

*Катализ* – это изменение скорости реакции под действием веществ, которые, участвуя в процессе, к концу его остаются химически и количественно неизменными. Такие вещества называются катализаторами. С термодинамической точки зрения функция катализатора заключается в снижении энергии активации процесса (рис. 9.2.10).

Иногда используют термины «положительный катализ» (скорость реакции увеличивается) и «отрицательный катализ» (скорость уменьшается). Однако вследствие существенного различия механизмов этих двух явлений в настоящее время ИЮПАК рекомендует вместо последнего термина использовать термин «*ингибирование*». Ряд веществ может усиливать каталитическую активность (явление синергизма) либо, наоборот, уменьшает ее (каталитические яды). Ничтожно малые добавки катализатора могут вызвать значительные изменения скорости, причем действие катализатора примерно пропорционально его концентрации. Использование катализатора в ряде случаев позволяет повысить селективность суммарного процесса (специфичность катализа), особенно в ферментативных процессах, где каждый фермент катализирует строго одну реакцию, протекающую при комнатной температуре с высокой скоростью.

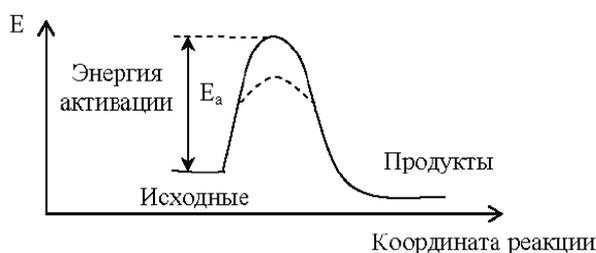
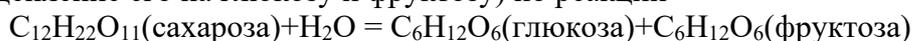


Рис. 9.2.10. Снижение энергии активации при действии катализатора

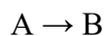
Различают два типа катализа: *гомогенный* (катализатор и реакционная смесь образуют гомогенную фазу) и *гетерогенный* (катализатор находится в виде самостоятельной фазы, и реакция протекает на ее поверхности).

В *гомогенных каталитических реакциях* (в качестве катализаторов здесь часто выступают растворы активных веществ в воде или органических растворителях) скорость реакции пропорциональна концентрации добавленного катализатора, хотя количество последнего обычно невелико. Во многих случаях гомогенный катализ может быть вызван ионами водорода или гидроксидом (кислотно-основной катализ). Так, при инверсии тростникового сахара (расщепление его на глюкозу и фруктозу) по реакции



энергия активации составляет 32,0 ккал/моль, тогда как при наличии катализаторов (ионы водорода) она снижается до 25,6 ккал/моль и даже до 9,4 ккал/моль в присутствии фермента сахарозы.

В *гомогенном катализе* ускорение реакции достигается образованием промежуточных нестойких продуктов реагирующих веществ с катализатором и последующим их разложением:



В *гетерогенном катализе* катализатор обычно представляет собой твердое вещество, а участники реакции – жидкости или газы. Реакция протекает на поверхности катализатора, адсорбирующего одно или оба реагирующих вещества, которые образуют с поверхностью нестойкие промежуточные соединения (химическая адсорбция). Затем адсорбированные молекулы вступают в целевую реакцию, что сопровождается меньшей величиной энергии активации. Следовательно, в *гетерогенном катализе* понижение энергии активации происходит при адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора.

Катализатор только ускоряет наступление равновесия, но не смещает его, поэтому в присутствии катализатора нельзя получить в равновесной смеси больше продуктов реакции, чем без него. Поэтому он не будет влиять на скорость обратимых реакций, так как в равной мере увеличивает скорости прямой и обратной реакций, а на положение равновесия (величину константы равновесия) не влияет.

Свойства адсорбированной молекулы в энергетическом смысле заметно изменяются и при простой физической адсорбции, т.е. протекающей без образования промежуточного комплекса. В этом случае происходит «разрыхление», ослабление связей у реагирующих веществ, что также приводит к снижению энергии активации.

При гетерогенном (поверхностном) катализе важную роль для активности катализатора играют свойства поверхности – удельная поверхность, химический состав поверхностного слоя, его структура (неоднородность, существование активных центров) и др. С этими факторами часто бывает связана и значительная избирательность действия гетерогенных катализаторов. Дополнительные вещества, повышающие активность катализатора, называются *активаторами* или *промоторами*. Вещества, понижающие активность катализаторов, называются *каталитическими ядами*.

Различают следующие виды гомогенного катализа:

- окислительно-восстановительный катализ, здесь катализаторами являются ионы, способные к различной степени окисления;
- катализ термического разложения. Этот процесс часто называют «каталазным», т.к. он является модельным для определения активности некоторых ферментов, в частности каталазы;
- катализ комплексами переходных металлов;
- кислотно-основной катализ, который сводится к передаче протона или от молекулы катализатора (кислоты) к реагенту, или от реагента к молекуле катализатора (основанию). Кислотно-основной катализ делят на специфический и общий. Наиболее важным является специфический катализ, который осуществляется ионами водорода и гидроксила и используется при гидролизе эфиров, инверсии сахаров, этерификации. Общий катализ осуществляется кислотами и основаниями.

С точки зрения кинетики гомогенного катализа, катализатор является одновременно и реагентом, и продуктом реакции. Если в стехиометрическое уравнение реакции он «не входит», то в кинетическое уравнение реакции концентрация катализатора может «входить». Так же как и по любому другому реагенту, правомерно определение порядка реакции по катализатору.

*Автокатализ* – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров. Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза. Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид (рис. 9.2.11).

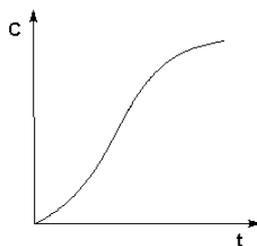


Рис. 9.2.11. Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции

**Ферментативный катализ** – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. **Высокая активность**, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $Fe^{2+}$ , составляет  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна  $3.5 \cdot 10^7$ , т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя  $7.4 \cdot 10^{-7}$  и  $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. **Высокая специфичность**. Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростью определяющей (лимитирующей).



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (рис. 9.2.12) и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left( 1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1}$$

Здесь  $K_m$  – константа **Михаэлиса**, численно равная концентрации субстрата при  $V = \frac{1}{2}V_{\max}$ . Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше  $K_m$ , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

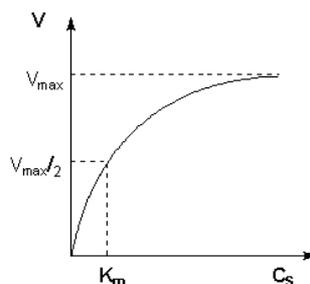


Рис. 9.2.12. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая *чувствительность активности ферментов к внешним условиям* – рН среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале рН и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении рН или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

#### Контрольные задания для самопроверки

1. Что такое катализатор и ингибитор?
2. Каков механизм действия катализатора?
3. Приведите примеры гомогенного и гетерогенного катализа, автокатализа, ферментативного катализа.

### **Практическое занятие №5. Классификация, свойства и получение дисперсных систем**

Цель работы: закрепить знания методах получения и свойствах дисперсных систем.

Задание: При подготовке к данной практической работе рекомендуется изучить основные теоретические сведения с использованием литературы [1] и [2] из п. [7]. Подготовить ответы на следующие вопросы:

1. Дисперсные системы: классификация, методы получения, молекулярно-кинетические, оптические и электрокинетические свойства.
2. Признаки коллоидных систем.
3. Мицеллярная теория образования коллоидных систем.
4. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем.
5. Микрогетерогенные системы. Пены. Эмульсии. Суспензии.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии рекомендуется обратить внимание на следующие ключевые моменты:

Коллоидная химия – важный самостоятельный раздел физической химии, который изучает физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных соединений в твердом состоянии и растворах.

Если одно вещество в более или менее раздробленном (дисперсном) состоянии равномерно распределено в массе другого вещества, то *систему называют дисперсной*. Раздробленное вещество в этом случае называют *дисперсной фазой*, а среду, в которой оно распределено, *дисперсионной средой*.

Для характеристики и классификации различных дисперсных систем в практике широко пользуются понятием *степень дисперсности D*, которая определяется как величина, обратная величине размера (диаметра) дисперсной частицы  $a$ :  $D = 1/a \text{ м}^{-1}$ .

Иногда применяется и другая характеристика степени дисперсности – так называемая *удельная поверхность*, которая представляет собой отношение поверхности  $S$  данного те-

ла к занимаемому объему  $V$ , т.е.  $S_{уд} = S/V$ , где  $S_{уд}$  – удельная поверхность. С повышением степени дисперсности величина удельной поверхности быстро растет.

*Классификация дисперсных систем.* Дисперсные системы классифицируются по агрегатному состоянию (табл. 9.2.1), степени дисперсности и интенсивности взаимодействия частиц на поверхности раздела между фазами.

Таблица 9.2.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Табачный дым; пыль цементная, сахарная, мучная, космическая
	Жидкая	Суспензии: холодное молоко; коллоидные растворы металлов
	Твердая	Металлические сплавы, искусственные драгоценные камни, цветные стекла, голубая каменная соль
Жидкая	Газообразная	Аэрозоли, туман, облака, распыленные органические вещества, газ в критическом состоянии
	Жидкая	Эмульсии: горячее молоко, маргарин, сливочное масло; эмульсии масла в воде, воды в нефти, бензина в воде; некоторые кремы и мази
	Твердая	Природные минералы с жидкими включениями: жемчуг, опал
Газообразная	Газообразная	Не являются дисперсной системой, так как являются гомогенной смесью
	Жидкая	Пены: пивная, противопожарная
	Твердая	Твердые пены: пенопласты; пемза; активированный уголь; микропористая резина; ряд ионообменных смол

По величине частиц дисперсной фазы дисперсные системы можно разделить условно на три группы: грубодисперсные ( $a > 10^{-7}$  м), коллоидно-дисперсные ( $10^{-9} < a < 10^{-7}$  м) и молекулярно (ионно)-дисперсные ( $a < 10^{-9}$  м).

Молекулярно(ионно)-дисперсные системы могут образоваться самопроизвольно, являются системами равновесными и термодинамически устойчивыми, подчиняются правилу фаз.

Вторая группа дисперсных систем, получивших название *коллоидно-дисперсных*, является основным объектом изучения коллоидной химии. Системы этой группы получили название *коллоидов* или *коллоидных систем*. Структурной и кинетической единицей в них являются не ион и не молекула в общем смысле, а комплекс (агрегат), состоящий из обычных молекул, атомов или ионов и называемый *мицеллой*.

По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на *лиофильные* (от греческого *λυο* – растворяю; *philia* – люблю) и *лиофобные* (*phobia* – страх, нелюбовь). Лиофильные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Если дисперсионной средой лиофильной системы является вода, то такие системы называют *гидрофильными* (например, растворы мыл, некоторых белков, полисахаридов, каучука, полиамидов).

В лиофобных системах почти полностью отсутствует взаимодействие между молекулами среды и частицами дисперсной фазы. Лиофобные системы, в которых дисперсионной средой является вода, называются *гидрофобными* (многие металлы в коллоидном состоянии, например гидрозоли металлов, сульфидов, а также эмульсии масел в воде и др.).

Основной структурной единицей лиофильных зольей является не мицелла (как у лиофобных), а сильно сольватированная (гидратированная) макромолекула высокомолекулярного или высокополимерного соединения. Причем для многих полярных полимеров и белков сольватация является хотя и главным, но не единственным фактором устойчивости их растворов.

*Методы получения дисперсных систем.* Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две группы, а именно дисперсионные методы и конденсационные.

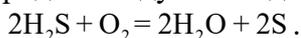
**1. Дисперсионные методы.** *Механическое диспергирование.* Сущность методов механического диспергирования заключается в энергичном и продолжительном растирании, размалывании и прочих механических приемах раздробления вещества. Для этих целей применяются специальные машины, работающие по принципу ударного размельчения и растирания диспергируемых веществ. Для более высокой степени дисперсности используют специальные коллоидные мельницы. Во всех случаях диспергирование обычно ведут с добавлением соответствующих стабилизирующих веществ, препятствующих слипанию раздробленных частиц.

*Ультразвуковой метод.* Довольно широкое распространение получил метод измельчения веществ с помощью ультразвука. Ультразвуковые установки отличаются высокой производительностью. С их помощью можно диспергировать самые разнообразные вещества.

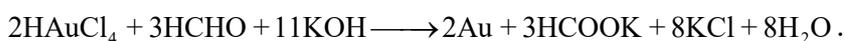
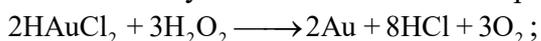
*Методы химического диспергирования.* Из данной подгруппы методов наиболее распространен метод *пептизации* – процесс перехода из геля в золь под влиянием диспергирующих веществ – пептизаторов. Сущность пептизации заключается в том, что к свежеполученному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют небольшое количество пептизатора (чаще всего электролита), который уменьшает взаимодействие между частицами осадка и облегчает их переход в состояние золя. К химическим методам диспергирования относится и так называемый *метод самопроизвольного диспергирования*, который заключается в получении коллоидных растворов веществ растворением их в соответствующих растворителях.

**2. Конденсационные методы.** Большинство конденсационных методов получения коллоидных растворов основано на различных химических реакциях: окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и др. В результате этих реакций молекулярные или ионные растворы переходят в коллоидные путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние.

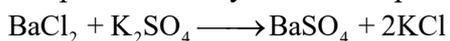
*Метод окисления* основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Так, при окислении сероводорода кислородом воздуха или двуокисью серы можно получить золь серы:



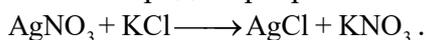
*Метод восстановления* – наиболее распространенный для получения коллоидных растворов различных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Os, Hg). Ионы, восстанавливаясь, конденсируются затем в коллоидные частицы. В качестве примера приведем реакцию получения золя золота путем восстановления пероксидом водорода или формалином его соли:



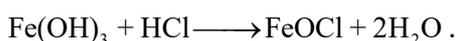
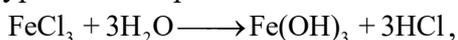
*Метод обменного разложения.* При взаимодействии двух веществ в результате реакции обменного разложения образуется новое труднорастворимое вещество, которое при наличии определенных условий способно находиться в коллоидном состоянии. Примерами таких реакций могут являться реакции получения золя сульфата бария



и золя хлорида серебра



*Метод гидролиза* широко используется при получении золь различных металлов из их солей, если в результате реакции гидролиза образуется труднорастворимый гидроксид. Так, труднорастворимый гидроксид железа образуется при гидролизе хлорида железа по уравнениям реакций



Образующаяся в результате этих реакций соль железа  $\text{FeOCl}$  диссоциирует частично на ионы  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , которые и обеспечивают ионогенный слой вокруг частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , благодаря чему они удерживаются во взвешенном состоянии.

*Метод замены растворителя.* При замене растворителя вещество, ранее находившееся в растворенном состоянии, выделяется из раствора в виде высокодисперсной фазы, нерастворимой в данном растворителе. Например, если спиртовой раствор канифоли (истинный раствор) небольшими порциями прибавлять в воду, образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Этим методом можно готовить золи серы, фосфора, мастики.

*Электрический метод*, предложенный Бредигом в 1898 г., используется преимущественно для приготовления коллоидных растворов благородных металлов. Сущность его заключается в получении электрической дуги между находящимися в воде электродами из металла, золь которого хотят получить (золота, платины, серебра).

*Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.* Коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно слабее (в сотни и тысячи раз). Все их молекулярно-кинетические свойства обусловлены хаотичным движением, получившим название броуновского в честь английского ботаника Р. Броуна (1827), который впервые обнаружил его. Броуновское движение не зависит от природы вещества, но зависит от температуры, вязкости среды и размеров частиц.

*Диффузия и флуктуация.* Вследствие броуновского движения частицы дисперсной фазы испытывают случайные смещения, например вверх и вниз. Однако если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций.

Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидно-дисперсных частиц за счет их беспорядочного теплового движения (у коллоидных частиц – броуновского) получил название *диффузии*.

Изучение броуновского движения и диффузии в коллоидных системах привело к созданию так называемой теории флуктуации.

*Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы.* Флуктуация – явление, обратное явлению диффузии, хотя оба они – результат теплового движения частиц.

*Осмотическое давление.* Коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением, поэтому к ним можно применить формулу Вант-Гоффа:

$$p = nRT,$$

где  $p$  – осмотическое давление золя;  $n$  – количество коллоидных частиц (в моль/л). Под молем коллоидных частиц подразумевается постоянная Авогадро.

*Оптические свойства дисперсных систем.* Наиболее характерными оптическими свойствами коллоидно-дисперсных систем являются опалесценция, эффект Фарадея – Тиндаля и окраска. Все эти явления обусловлены рассеянием и поглощением света коллоидными частицами.

Явление светорассеяния называют *опалесценцией*. Если размеры частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается не отражение света от поверхности частиц, а дифракция: свет как бы обходит (огихает) коллоидные частицы, рассеиваясь во всех направлениях. В результате каждая частица становится источником новых, менее интенсивных волн, т.е. происходит как бы ее самосвечение. Такое рассеяние света мельчайшими частицами и получило название опалесценции. Оно свойственно преимущественно зольям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т.е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в появлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь хлорида серебра, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

*Эффект Фарадея – Тиндаля.* Дифракционное рассеяние света впервые было замечено М.В. Ломоносовым. Позднее, в 1857 г., его также наблюдал Фарадей в золях золота, а наиболее детально оно изучено Тиндалем (1868) в жидких и газовых средах, где размеры коллоидных частиц меньше длины полуволны падающего света. Тиндаль обнаружил, что если на пути луча до вхождения его в коллоидную систему поставить линзу, то можно сбоку наблюдать рассеяние падающего света в виде светящегося конуса.

По имени ученых, изучавших это явление, светящийся конус в коллоидном растворе был назван конусом или эффектом Фарадея – Тиндаля. Этот эффект является характерным для всех коллоидных растворов.

*Окраска коллоидных растворов.* В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных (особенно металлических) растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра. Так, золи  $As_2S_3$  имеют ярко-желтый,  $Sb_2S_3$  – оранжевый,  $Fe(OH)_3$  – красновато-коричневый, золота – ярко-красный цвет и т.п.

Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску. Это явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

*Электрокинетические свойства дисперсных систем.* Электрокинетические свойства дисперсных систем открыл Ф.Ф. Рейсс (1808). Они связаны с наличием электрических зарядов у коллоидно-дисперсных частиц. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду получило название *электрофореза*. Явление переноса жидкости через пористые диафрагмы и узкие капилляры было названо *электроосмосом*.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов:

– все золи по знаку заряда их дисперсной фазы могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд дисперсных частиц имеют гидрозоль  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ , а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый, основной фуксин) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозоль золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (эозин, флуоресцеин, кислый фуксин);

– при наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т.е. менять свой знак заряда на обратный;

– величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняются в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях;

– электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними, а представляют собой единство двух противоположных процессов.

В дисперсных системах между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбционной) частями двойного электрического слоя возникает разность потенциалов, называемая *электрокинетическим потенциалом*. Его обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и потому часто называют *дзета-потенциалом* ( $\zeta$ -потенциал).

Величина дзета-потенциала тесно связана с толщиной диффузного слоя противоионов, концентрацией электролита, величиной заряда постороннего иона, а также с химической природой твердой фазы.

Влияние природы иона на дзета-потенциал возрастает в гораздо большей степени, чем влияние заряда ионов. Так, заряды ионов  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  относятся как 1:2:3, а концентрации, производящие одинаковое действие, – как 800 : 25 : 1.

#### *Признаки коллоидных систем*

С увеличением относительной молекулярной массы в дисперсных системах второй группы можно ожидать новых качественных изменений, т.е. появления новых, более сложных

свойств, которые не укладываются в закономерности более простых систем третьей группы. По мере изменения размеров частиц от наиболее крупных (грубодисперсных) к мелким и обратно соответственно изменяются кинетические, оптические, каталитические и другие свойства дисперсных систем. В табл. 9.2.2 приведены некоторые свойства дисперсных систем.

Из данных таблицы следует, что коллоидно-дисперсные системы в отличие от истинных растворов сами по себе *агрегативно неустойчивы*. Размеры их дисперсных частиц могут изменяться как самопроизвольно, так и под влиянием внешних факторов. Одной из причин неустойчивости коллоидных растворов является их *гетерогенность*. Обладая громадной суммарной поверхностью, следовательно, большой свободной энергией, коллоидные системы согласно второму началу термодинамики стремятся к равновесному состоянию, которое характеризуется разделением системы на две фазы, имеющие минимальные межфазовые поверхности и минимальную свободную поверхностную энергию.

Таблица 9.2.2

Свойства дисперсных систем

Грубые взвеси (суспензии)	Коллоидные системы	Молекулярные системы
Непрозрачные	Прозрачные	Прозрачные
Не проходят через бумажный фильтр	Фильтруются	Фильтруются
Не проходят через пергамент	Не проходят через пергамент	Проходят через пергамент
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Рассеивают свет в результате отражения и преломления	Дают конус Фарадея – Тиндаля	Оптически пусты
Неустойчивые	Относительно устойчивы	Устойчивы
Со временем стареют	Со временем стареют	Не стареют

*Агрегативная устойчивость* коллоидно-дисперсных систем повышается, если на поверхности коллоидных частиц за счет свободной поверхностной энергии адсорбируются молекулы (ионы) третьего компонента системы – стабилизатора. Так, если в пробирку с водой ввести небольшое количество растительного масла, при встряхивании образуется эмульсия, которая вновь быстро расслаивается на два слоя – масло и воду. Неустойчивость эмульсии объясняется самопроизвольным уменьшением суммарной поверхности за счет слипания мелких капелек масла в более крупные. Однако если ввести в эту смесь небольшое количество 2 %-ного раствора мыла и хорошо встряхнуть, образуется стойкая эмульсия белого цвета. Мыло в данном случае играет роль стабилизатора.

#### *Мицеллярная теория образования коллоидных систем*

Всякий лиофобный (гидрофобный) коллоидный раствор состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицеллы* – это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя, а *интермицеллярная жидкость* – это дисперсионная среда того же золя, включающая помимо растворителя все другие растворенные в нем вещества (электролиты и неэлектролиты), которые не входят в состав мицелл.

Коллоидная мицелла имеет значительно более сложное строение, чем обычные молекулы. В ней различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую *ядром*, и внешнюю – ионогенную, в свою очередь состоящую из двух слоев (двух ионных сфер). Ядро составляет основную массу мицеллы и представляет собой комплекс, состоящий из атомов (в случае гидрозолей металлов или неметаллов) или нейтральных молекул. Ионная сфера вокруг ядра мицеллы состоит из двух слоев (или двух сфер) – *адсорбционного* и *диффузного*.

Адсорбционный слой слагается из слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщаящих ему свой заряд, и части противоионов, проникших за плоскость скольжения и наиболее прочно связанных электростатическими силами притяжения. Вместе с ядром эта ионная атмосфера образует как бы отдельный гигантских размеров многозарядный ион – катион или анион, называемый *гранулой*.

Диффузный слой, расположенный за плоскостью скольжения, в отличие от адсорбционного не имеет в дисперсионной фазе резко очерченной границы. Он состоит из противоионов, общее число которых равняется в среднем разности между всем числом потенциалопределяющих ионов и числом противоионов, находящихся в адсорбционном слое. Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет коллоидную частицу – мицеллу. Мицелла всегда *электронейтральна*. Противоионами могут служить любые ионы тех электролитов, которые участвуют в реакциях при образовании данного золя или же присутствуют как посторонние примеси.

Строение мицелл в коллоидной химии принято выражать особыми мицеллярными формулами. Так, в обобщенном и упрощенном виде строение любой мицеллы гидрофобного золя можно передать следующими формулами:

$\{m[\text{ядро}]n\text{K}^{+}(n-x)\text{A}^{-}\}^{+}x\text{A}^{-}$  – положительно заряженная мицелла;

$\{m[\text{ядро}]n\text{A}^{-}(n-x)\text{K}^{+}\}^{-}x\text{K}^{+}$  – отрицательно заряженная мицелла,

где  $\text{K}^{+}$  – катионы;  $\text{A}^{-}$  – анионы;  $n$  – число потенциалопределяющих ионов;  $x$  – число ионов, находящихся в диффузном слое;  $m$  – число нейтральных атомов или молекул в ядре.

#### *Устойчивость дисперсных систем*

Н.П. Песков (1922) ввел в науку о коллоидах понятия кинетической и агрегативной устойчивости. *Под кинетической устойчивостью* понимается способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения. Кроме него факторами кинетической устойчивости являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и некоторые другие. Из всех перечисленных факторов наибольшее влияние на скорость осаждения коллоидных частиц оказывает степень дисперсности вещества. Чем меньше размер частиц, тем выше устойчивость системы. Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть *кинетически устойчивыми*.

*Под агрегативной устойчивостью* понимают способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя. В настоящее время установлена прямая зависимость между толщиной (плотностью) сольватных (гидратных) оболочек, величиной дзета-потенциала и агрегативной устойчивостью коллоидной системы.

#### *Коагуляция под действием электролитов*

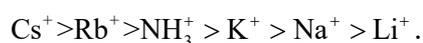
Коллоидные системы, как известно, обладают высоко развитой поверхностью раздела, большим избытком свободной поверхностной энергии, являются термодинамически неустойчивыми и имеют тенденцию к самопроизвольному уменьшению межфазной энергии. В большинстве случаев это происходит за счет уменьшения суммарной поверхности частиц дисперсной фазы золь. Если в силу создавшихся условий мицеллы золя приходят в тесное соприкосновение между собой, они соединяются в более крупные агрегаты. Это процесс *коагуляции* (от латинского *coagulation* – свертывание, створаживание). Процесс осаждения укрупненных частиц твердой фазы золя называется *седиментацией* (от латинского *sedimentation* – осаждение).

В коагуляции принято различать две стадии: *скрытую коагуляцию*, когда невооруженным глазом еще нельзя наблюдать какие-либо внешние изменения в золе, и *явную коагуляцию*, когда процесс агрегации частиц дисперсной фазы золя может быть легко обнаружен визуально.

*Коагуляция* – это процесс слипания (агрегации) коллоидных частиц, который вызывается механическими, температурными, электрическими и другими воздействиями, а также добавлением электролитов.

Экспериментально установленные закономерности коагуляции электролитами можно обобщить и свести к следующему:

- 1) коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается лишь по достижению определенной концентрации. Минимальное количество электролита (в ммоль/л), способное вызвать коагуляцию, называют «*порогом коагуляции*»;
- 2) коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность тем сильнее, чем выше степень его окисления; для одно-, двух- и трехзарядных ионов коагулирующая сила соотносится как 1:50:1000 (*правило Шульца-Гарди*);
- 3) в ряду органических соединений их коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной активности;
- 4) в ряду неорганических ионов одинаковой степени окисления их коагулирующая способность возрастает с уменьшением степени гидратации. Так, например, по величине коагулирующей способности ионы щелочных металлов можно расположить в следующий ряд:



Одновалентные анионы можно расположить в соответствующий ряд:



Такого типа ряды известны и для щелочно-земельных металлов. Эти ряды ионов получили название *лиотропных*;

- 5) началу коагуляции способствует снижение дзета-потенциала  $\zeta$  до 0,03 В;
- б) в осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, ее вызывающие.

#### *Микрогетерогенные системы*

К микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы с частицами размером в пределах  $10^{-5} \dots 10^{-3}$  см.

*Эмульсии* – это тонкодисперсные системы типа ж/ж, т.е. в которых жидкость диспергирована в жидкости. Все фазы в эмульсиях являются подвижными и полностью или частично взаимно нерастворимыми, т.е. дисперсионная среда (чаще всего вода) и дисперсная фаза должны сильно отличаться по полярности и, следовательно, не смешиваться. В эмульсионных системах неполярную или малополярную жидкую фазу называют маслом, а водой – более полярную фазу. Эмульсии делят на два типа: масло в воде (прямая эмульсия) и вода в масле (обратная эмульсия). Дисперсной фазой называют компонент, содержащийся в эмульсии в меньшем количестве. Примерами эмульсий являются молоко, сливочное масло, сливки, сметана и др.

Получают эмульсии преимущественно путем механического диспергирования: сильным перемешиванием, встряхиванием, а также методом выдавливания дисперсной фазы в дисперсионную среду под давлением через тонкие отверстия и др. Существенным свойством эмульсий является их неустойчивость, которая проявляется в слиянии капелек дисперсной фазы (коалесценции) и превращении в обратную эмульсию (обращение фаз эмульсии). Процесс слияния может привести к расслоению эмульсии на две самостоятельные фазы. Разрушение эмульсий происходит также под воздействием растворов электролитов, процесс при этом подчиняется правилу Шульца-Гарди.

Для повышения устойчивости эмульсий активно используются стабилизаторы, которые называют эмульгаторами. Обычно ими служат поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения или тонкоизмельченные порошки. Гидрофильные эмульгаторы хорошо стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные – обратные. Эмульгаторы адсорбируются на границе раздела капли и дисперсной среды и определяют не только устойчивость, но и тип эмульсии. Добавление к эмульсии электролитов приводит к обращению фаз и ее переходу из одного типа в другой. Например, при переработке молока (эмульсия масло в воде) механическое воздействие приводит к обращению фаз и в итоге можно выделить сливочное масло, относящееся к эмульсии типа вода в масле.

*Пены* – это лиофобные дисперсные системы, типа г/ж («газ – жидкость»), в которых объем дисперсной газовой фазы (чаще всего это воздух) намного превышает объем дисперсной среды. Между пузырьками газа располагается тонкая пленка жидкости. За меру устойчивости пены обычно принимают время, в течение которого она существует. Пены получают методами диспергирования или конденсации, а для их стабилизации используют высокомолекулярные соединения, например белковые вещества, спирты, жирные кислоты, белки и др. Белки дают жесткие и прочные пены, желатин наиболее устойчивую пену дает в изоэлектрической точке, где он имеет самую низкую растворимость. Особое место среди стабилизаторов пенообразования занимают мыла, образующие пены исключительной устойчивости. Использование для стабилизации полимеризующихся веществ приводит к получению таких материалов, как пенопласт, пенобетон, пенорезина и др.

Процесс пенообразования часто применяется для удаления из раствора нежелательных примесей, при этом сам пенообразователь удаляется из раствора вместе с пеной и примесями. В качестве примеров низкоконцентрированных систем типа г/ж, в которых отдельные газовые пузырьки (углекислый газ) находятся на относительно большом расстоянии друг от друга, могут служить газированная вода, пиво и шипучее вино. Системы такого типа в обычных условиях малоустойчивы и существуют недолго.

*Аэрозоли* – это неустойчивые коллоидные системы типа т/г («твердое тело – газ») и ж/г («жидкость – газ»), в которых дисперсной средой служит воздух или другой газ. Аэрозоли содержат частицы размерами от  $10^{-7}$  до  $10^{-1}$  см и являются весьма полидисперсными системами. Частицы в них находятся в броуновском движении, проявляют поверхностную адсорбцию и рассеивают свет. На поверхности частиц аэрозолей чаще всего отсутствуют двойные электрические слои, но если на них происходит адсорбция соответствующих веществ, то частицы могут нести поверхностный заряд. Свойства этих систем меньше всего зависят от вида газовой фазы.

Аэрозоли подразделяются на туманы, пыли и дымы (см. табл. 5.1). Если диспергированное вещество находится в газе в твердом виде, то такую пылеобразную систему относят к пыли или дыму (т/г). Если диспергированное вещество жидкое – это туман (ж/г).

*Порошки* – это полидисперсные аэрозоли типа т/г, коагулирующие и образующие осадок, а также грубодисперсные системы, которые из-за значительного размера своих частиц ( $10^{-2}$ ... $10^{-6}$  см) лишены кинетической устойчивости. При высушивании суспензии получается порошок. Большую роль для практического использования порошков играет величина их удельной поверхности. Так, от степени дисперсности порошков зависят вкусовые качества какао, муки и др.

В зависимости от диаметра частиц порошки имеют различные названия:  $10^{-1}$ ... $10^{-3}$  см – песок,  $10^{-3}$ ... $10^{-4}$  см – пыль,  $< 10^{-4}$  см – пудра. *Прилипаемость* частиц к различным поверхностям сильно зависит от их природы, влажности, формы и усиливается с уменьшением размера частиц. *Сыпучесть* порошков зависит от размера частиц, влажности и степени уплотнения. *Поглощение влаги* порошками (гигроскопичность) приводит к изменению многих свойств.

*Суспензии* – это взвеси порошков в жидкости т/ж («твердое тело – жидкость»). Дисперсная фаза в них содержит частицы сравнительно больших размеров  $10^{-2}$ ... $10^{-4}$  см, поэтому суспензии седиментационно неустойчивы. В них слабо проявляется броуновское движение, а осмотическое давление, диффузия и эффект Фарадея-Тиндаля не обнаруживаются. Частицы могут нести на своей поверхности двойной электрический слой, что способствует их стабилизации, но под влиянием электролитов суспензии коагулируют или образуют агрегаты, причем коагулированная суспензия обычно легко пептизируется.

Суспензии гидрофильных частиц стойки в воде, но не стойки в углеводородах. Их стойкость повышается в присутствии ПАВ. Повышению стабильности суспензий способствует также образование заряда на поверхности частиц (мицеллообразование).

*Пасты* – это высококонцентрированные стабилизированные суспензии типа т/ж, в которых частицы дисперсной фазы связаны за счет молекулярных сил и по этой причине не способны к взаимному перемещению. В таких высоковязких (пластично-вязких) системах почти вся дисперсионная среда сольватно связана с дисперсной фазой.

Таким образом, пасты занимают промежуточное положение между порошками и суспензиями. В них могут протекать процессы, характерные для коллоидных систем с внутрен-

ней структурой (синерезис, тиксотропия и др.). Большое практическое значение таких концентрированных систем обусловлено их пластичностью.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Приведите классификацию дисперсных систем.
2. Какие методы получения дисперсных систем Вам известны?
3. Что такое электрокинетический потенциал?
4. Какие молекулярно-кинетические и оптические свойства проявляют коллоидные растворы?
5. Объясните мицеллярную теорию образования коллоидных растворов.
6. Какой процесс называется коагуляцией?
7. Объясните, какое значение имеют дисперсные системы в технике и технологии.

### **Практическое занятие № 6. Сорбционные процессы**

Цель работы: закрепить знания о физико-географическом секторе как объекте ландшафтоведения, приобрести навыки проведения анализа секторности в географических зонах и подзонах.

Задание: При подготовке к практической работе обучающимся рекомендуется повторить следующий теоретический материал с использованием литературы [1] и [2] из п.7:

1. Поверхностное натяжение.
2. Поверхностно-активные вещества.
3. Адгезия и когезия. Смачивание.
4. Сорбционные процессы на границе фаз: «твердое тело – газ»; «жидкость – газ»; «твердое тело – раствор».

Порядок выполнения: В процессе дискуссии важно обратить внимание на следующие ключевые моменты:

*Поверхностное натяжение* – это сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Физический смысл поверхностного натяжения состоит в том, что поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым сжимая поверхность. Так, для воды при 293 К оно составляет:  $\sigma_{\text{н,о}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 72,75 \text{ Н/м}$ .

В гетерогенных системах поверхностные молекулы отличаются от молекул, находящихся внутри фазы, по своему энергетическому состоянию. Это приводит к возникновению избыточной поверхностной энергии  $G_s$ , равной произведению *поверхностного натяжения* на площадь межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma \cdot S, \quad (6.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup> или Н/м;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>.

На величину поверхностного натяжения влияют:

- химическая природа растворителя;
- температура;
- природа граничащих фаз.

Значения межфазного натяжения некоторых органических веществ на границе с водой представлены в табл. 9.2.3.

Таблица 9.2.3

Межфазное натяжение ( $\sigma_{1-2}$ ) на границе воды с жидкими органическими веществами

Вещество	$\epsilon$	$\sigma_{1-2}$ , Дж/м <sup>2</sup>
Бензол	2,27	34,4
Хлороформ	4,72	33,8
Анилин	35,97	4,8
Крезол	42,4	3,9

Из табл. 9.2.3 следует, что чем больше разность полярностей жидкостей, тем больше поверхностное натяжение на границе их раздела (правило Ребиндера).

4. Природа и концентрация растворенного вещества. Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения (рис. 9.2.13).

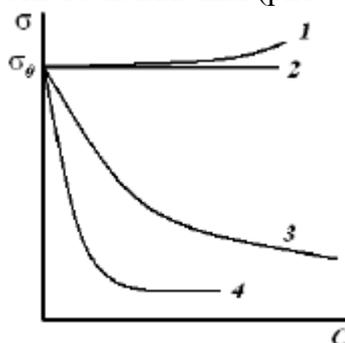


Рис. 9.2.13. Изотермы поверхностного натяжения: 1 и 2 – ПИВ; 3 – ПАВ; 4 – мицеллообразующие ПАВ

*Адгезия и когезия. Смачивание.*

Как указывалось выше, в гетерогенных системах между частицами происходят два вида взаимодействий: внутрифазное и межфазное. К первому типу взаимодействий относится *когезия* – притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы. Именно она определяет возможность существования веществ в конденсированном состоянии.

К межфазным взаимодействиям относятся адгезия и смачивание. *Адгезия* (прилипание) – это взаимодействие между приведенными в контакт частицами поверхностей конденсированных фаз разной природы. Адгезия обеспечивается физическими и химическими межмолекулярными силами.

*Смачивание* – это взаимодействие жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одной из которых обычно является газ (воздух). При нанесении небольшого количества жидкости на поверхность твердого тела или на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность, возможно два случая: в первом случае жидкость приобретает форму капли, а во втором растекается. Рассмотрим первый процесс, когда капля не растекается по поверхности другого тела.

Пусть капля жидкости находится на поверхности твердого тела в условиях равновесия. Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины, то все составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил (рис. 9.2.14).

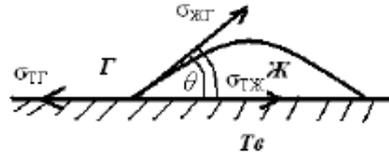


Рис. 9.2.14. Смачивание на границе раздела трех фаз

В условиях равновесия

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta, \quad (6.2)$$

откуда:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}. \quad (6.3)$$

Полученное соотношение (6.3) называют *законом Юнга*.

Смачиваемость водой некоторых твердых тел характеризуется следующими краевыми углами: кварц –  $0^\circ$ , малахит –  $17^\circ$ , графит –  $55^\circ$ , парафин –  $106^\circ$ . Хуже всего смачивается водой тефлон, краевой угол смачивания –  $120^\circ$ . Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу. По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на две группы:

- гидрофильные (олеофобные) материалы, лучше смачиваемые водой, чем неполярными углеводородами: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы (краевой угол меньше  $90^\circ$  со стороны воды);
- гидрофобные (олеофильные) материалы, лучше смачиваемые неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, парафин, тефлон.

#### *Сорбция и сорбционные процессы*

Сорбцией (от латинского «sorbeo» — поглощаю, втягиваю) называют процесс поглощения одного вещества другим независимо от механизма поглощения. Вещество, на котором происходит сорбция, называется *сорбентом*, поглощаемое вещество – *сорбатом*, а вещество, находящееся в объеме фазы, но еще не сорбированное, – *сорбтивом*. В зависимости от механизма сорбции различают адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

*Адсорбцией* называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. С термодинамической точки зрения адсорбция – самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов в объеме системы и межфазном (поверхностном) слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса системы.

Количественно адсорбции выражают двумя способами:

- абсолютная адсорбция (А) – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента (моль/ $m^2$ , моль/г):

$$A = \frac{n_s}{S} = \frac{C_s V_s}{S} = C_s h, \quad (6.4)$$

где  $C_s$  – концентрация компонента в поверхностном слое объемом  $V_s$ ;  $S$  – площадь поверхности адсорбента;  $h$  – толщина поверхностного слоя адсорбента;

- гиббсовская (избыточная) адсорбция (Г) – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом моль, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствие адсорбции:

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{S} = A - C_v h, \quad (6.5)$$

где  $C_v$  – равновесная объемная концентрация адсорбата;  $S$  – площадь межфазной поверхности;  $C_s$  – концентрация компонента в поверхностном слое объемом  $V_s$ .

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое  $C_S \gg C_V$  его равновесной концентрацией в объеме фазы  $C_V$  можно пренебречь. Тогда величины А и Г приблизительно равны.

По природе границы раздела различают адсорбцию на границах:

- «твердое тело – газ»;
- «жидкость – газ»;
- «твердое тело – раствор».

По типу взаимодействия адсорбата и адсорбента различают: физическую и химическую (хемосорбцию) адсорбцию и ионный обмен. Основные характеристики адсорбции приведены в табл. 9.2.4.

Таблица 9.2.4

Основные характеристики адсорбции

Характеристика	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Локализация	Не локализованная (молекулы адсорбата способны перемешиваться на поверхности адсорбента)	Локализованная (молекулы адсорбата прочно связаны с молекулами адсорбента химическими связями)
Характер сил	Физические силы (силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи)	Химические силы между адсорбентом и адсорбатом
Стехиометрические соотношения	Отсутствуют	Существуют определенные стехиометрические соотношения
Теплота адсорбции	Мала, близка к теплоте испарения, составляет 10...40 кДж/моль	Велика, составляет 40...400 кДж/моль
Влияние температуры	С повышением температуры уменьшается	Повышение температуры способствует процессу хемосорбции
Специфичность	Малоспецифична, слабо зависит от природы адсорбента	Специфична, часто образуется поверхностное химическое соединение на поверхности адсорбента
Обратимость	Обратима	Часто необратима
Скорость	Большая, с течением времени уменьшается	Небольшая, что связано с преодолением энергетического барьера

Четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией не существует. На практике обычно осуществляются промежуточные варианты: основная масса вещества связывается с адсорбентом слабо (физическая адсорбция), а небольшая часть прочно (хемосорбция).

В настоящее время не создано общей теории, которая бы достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на различных поверхностях раздела фаз.

Рассмотрим классические теории адсорбции, разработанные в начале XX в.

*Адсорбция на границе «твердое тело – газ»*

В 1915 г. Лэнгмюром и Поляни одновременно и независимо были созданы две совершенно разные теории адсорбции газов на твердых телах.

*Основные положения теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра следующие:*

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента и являющихся энергетически равноценными.
2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.
3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом, поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.
4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

На основе теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюром было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (6.6)$$

где  $p$  – парциальные давления газа;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

На рис. 9.2.15 и 9.2.16 показаны изотермы адсорбции Лэнгмюра.

На изотерме адсорбции (см. рис. 9.2.15) выделяют три участка: I – область малых давлений, где  $p \rightarrow 0$  и  $Kp \ll 1$ , тогда  $A = A_{\infty} \cdot Kp$ , т.е. величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (этот случай хорошо описывается уравнением Генри); II – область средних давлений (этот случай хорошо описывается уравнением (6.6)); III – область больших давлений, где  $Kp \gg 1$ , тогда:  $A = A_{\infty}$ , т.е. вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

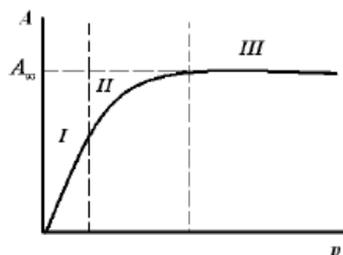


Рис. 9.2.15. Изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в координатах

$$A = f(p)$$

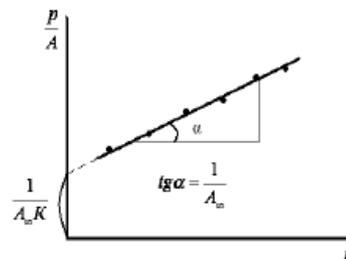


Рис. 9.2.16. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра

Константы ( $K$  и  $A_{\infty}$ ) уравнения Лэнгмюра рассчитывают графическим способом. Для этого уравнение (6.6) приводят к линейному виду:

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

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра (см. рис. 9.2.16). Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $\frac{1}{A_{\infty} K}$ ,

а тангенс угла наклона прямой равен  $\text{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}$ .

*Эмпирическое уравнение Фрейндлиха для адсорбции на границе «твердое тело – газ».* В дальнейшем теорию Лэнгмюра развил Фрейндлих, который предположил, что масса адсорбированного газа, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна его равновесному давлению, возведенному в какую-то дробную степень. Другими словами, чем выше давление или чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности. Однако пропорциональность должна носить не прямой, а степенной характер. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха для адсорбции газов имеет вид

$$A = bp^{1/n},$$

где  $A$  – удельная адсорбция;  $p$  – равновесное давление;  $b$  и  $n$  – константы, определяемые опытным путем.

Уравнение Фрейндлиха для адсорбции из жидкостей следующее:

$$A = kC^{1/n}.$$

Физический смысл константы  $b$  в том, что она показывает значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбата, равной единице (при  $C = 1$ ,  $A = b$ ). Эта константа для различных адсорбционных систем изменяется в пределах 2,0...2,5. Показатель  $1/n$  характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии ( $1/n \approx 0,2...0,7$ ). Кон-

станты уравнения Фрейндлиха определяют графически. Для этого уравнение (6.8) логарифмируют:

$$\lg A = \lg b + \frac{1}{n} \lg p.$$

Далее строят линейную зависимость в координатах  $\lg A - \lg p$  (рис. 9.2.17). Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $\lg b$ , тангенс угла наклона прямой равен  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$ .

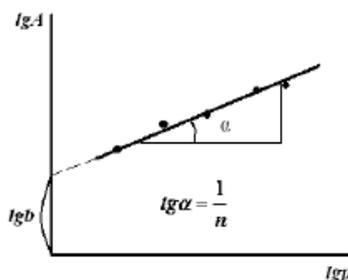


Рис. 9.2.17. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

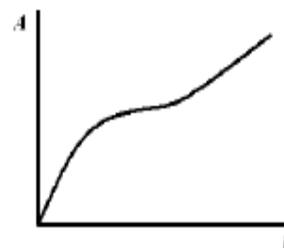


Рис. 9.2.18. S-образная изотерма адсорбции Поляни

*Теория полимолекулярной адсорбции Поляни.* На практике, особенно при адсорбции паров, встречаются изотермы, правая часть которых круто поднимается вверх (рис. 9.2.18). Такая S-образная форма изотермы свидетельствует об образовании нескольких адсорбированных слоев и их взаимодействии с адсорбентом. Для объяснения этого явления и описания S-образных изотерм адсорбции М. Поляни в 1915 году предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на совершенно иных представлениях. Основные положения этой теории следующие:

1. Адсорбция обусловлена чисто физическими силами (силами Ван-дер-Ваальса). Основной вклад вносят дальнедействующие дисперсионные силы, аддитивные и не зависящие от температуры.
2. На поверхности адсорбента нет активных центров (энергетически однородная поверхность).
3. Адсорбционные силы действуют на больших расстояниях, что приводит к образованию полимолекулярного слоя. По мере удаления от поверхности действие этих сил уменьшается и на некотором расстоянии практически становится равным нулю.
4. Адсорбционные силы не зависят от температуры.
5. Практически все адсорбированное вещество на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

В теории полимолекулярной адсорбции Поляни проводится аналогия между адсорбцией и конденсацией пара. Предполагается, что в результате взаимодействия с поверхностью газ сжимается до давления насыщения  $p_s$  и переходит в жидкость. При этом возникает адсорбционный объем жидкости  $V_{\text{адс}}$ , который связан с величиной адсорбции соотношением

$$V_{\text{адс}} = A \cdot V_m,$$

где  $A$  – значение адсорбции в молях;  $V_m$  – мольный объем адсорбата в конденсированном состоянии (объем 1 моль жидкого адсорбата).

Адсорбционный объем  $V_{\text{адс}}$  (толщиной, равной единице) может быть представлен рядом эквипотенциальных поверхностей (рис. 9.2.19), причем каждая из них соответствует определенному значению адсорбционного потенциала  $\varepsilon$ , который имеет максимальное значение у поверхности и минимальное – на границе адсорбционного слоя.



Рис. 9.2.19. Схематический разрез адсорбционной фазы по Поляни

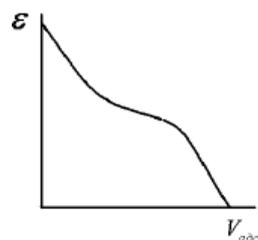


Рис. 9.2.20. Характеристическая кривая

Адсорбционный потенциал  $\varepsilon$  – это работа обратимого изотермического процесса по переносу 1 моль адсорбата из данной точки адсорбционного объема в газовую фазу (работа против действия адсорбционных сил). Работа по переносу молекулы из точки 1 больше, чем из точки 2, следовательно,  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ . Максимальный адсорбционный потенциал наблюдается вблизи поверхности адсорбента.

Рассматривая молекулы адсорбата как идеальный газ, можно записать, что адсорбционный потенциал равен работе расширения или сжатия идеального газа:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

где  $p_s$  – насыщенное давление газа (пара) при данной температуре (константа для каждого газа);  $p$  – равновесное давление в объемной фазе вдали от поверхности.

Зависимость адсорбционного потенциала  $\varepsilon$  от адсорбционного объема  $V_{\text{адс}}$  Поляни назвал *характеристической кривой* (рис. 9.2.20). Она не зависит от температуры, индивидуальна и характерна для каждого вида адсорбента для сходных адсорбатов.

Теория Поляни имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитывать изотермы адсорбции различных адсорбатов при разных температурах на одних и тех же адсорбентах.

*Теория БЭТ.* Развитие представлений о многослойной адсорбции в 1915–1917 гг. позволило изучить более 30 адсорбентов и получить пять основных типов изотерм адсорбции (рис. 9.2.21).

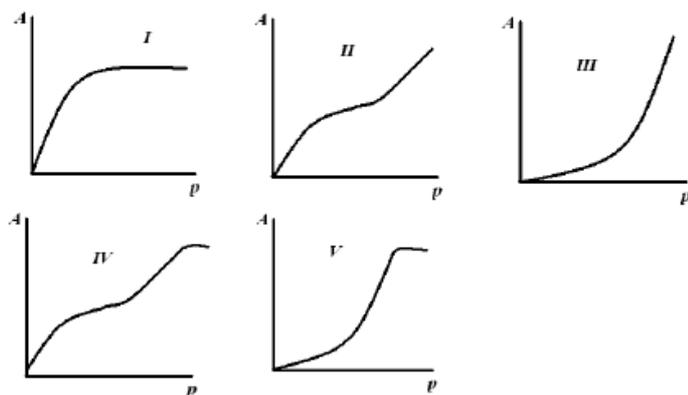


Рис. 9.2.21. Типы изотерм адсорбции

Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции была разработана в 1935–1940 гг. *Брунауэром, Эмметом и Теллером* и получила название *теории БЭТ* по первым буквам имен авторов. Ее основные положения следующие:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров (поверхность однородна, все активные центры одинаковой силы).

2. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях отсутствуют.
  3. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции молекулы следующего адсорбционного слоя (адсорбция многослойна).
  4. Первый слой адсорбата образуется в результате действия сил Ван-дер-Ваальса между адсорбентом и адсорбатом, последующие – в результате конденсации.
  5. Все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.
  6. Возможно построение последующих слоев при незаполненном первом.
- Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом (рис. 9.2.22).

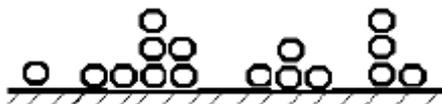
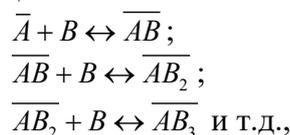


Рис. 9.2.22. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

Таким образом, процесс адсорбции можно представить в виде последовательных квазихимических реакций:



где  $B$  – адсорбат;  $A$  – адсорбционный центр;  $AB$  – адсорбционный комплекс.

Брунауэр, Эммет и Теллер вывели уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C P / p_0}{\left(1 - P / p_0\right) \left[1 + (C - 1) P / p_0\right]},$$

где  $\Gamma$  – адсорбция паров и газов на твердой поверхности, моль/кг;  $P / p_0$  – относительное давление пара ( $p$  – равновесное давление пара,  $p_0$  – давление насыщенного пара);  $C$  – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое.

Теория БЭТ широко используется на практике для нахождения адсорбированного количества вещества, а также для нахождения удельной поверхности адсорбента  $S_{уд}$  по формуле

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} N_A S_0,$$

где  $S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Gamma$  – емкость первого адсорбционного монослоя.

В настоящее время предложено много модификаций уравнения теории БЭТ, но они, как правило, описывают только частные случаи изотерм адсорбции. Принципиальные основы этой теории до настоящего времени сохраняют свою актуальность.

#### Адсорбция на границе «жидкость – газ»

Адсорбция газообразного вещества на поверхности жидкости связана с величиной поверхностного натяжения фундаментальным уравнением Гиббса, которое для разбавленных растворов неэлектролитов записывается в виде

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right),$$

где  $\Gamma$  – гиббсовская адсорбция растворенного вещества, моль/см<sup>2</sup>;  $C$  – концентрация вещества в поверхностном слое, моль/см<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/см<sup>2</sup>.

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что направление процесса, то есть концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объемную фазу определяется знаком производной  $-\frac{\partial\sigma}{\partial C}$ .

В уравнении Гиббса отношение  $-\frac{\partial\sigma}{\partial C}$  названо, по предложению П.А. Ребиндера, *поверхностной активностью*. В честь американского ученого Д. Гиббса ее также называют Гиббсом и обозначают  $G$ :

$$G = -\frac{\partial\sigma}{\partial C}.$$

Для растворов ПАВ производная  $-\frac{\partial\sigma}{\partial C} < 0$ , а величина  $G$  и адсорбция  $\Gamma$  имеют положительное значение. Для растворов поверхностно-инактивных веществ  $-\frac{\partial\sigma}{\partial C} > 0$ , следовательно, поверхностная активность и адсорбция имеют отрицательное значение.

При насыщении адсорбционного слоя ( $\Gamma_\infty$ ) образуется «молекулярный частокол Ленгмюра» из вертикально расположенных молекул (см. рис. 9.2.23, а). В этом состоянии площадь, занимаемая молекулой, определяется лишь площадью полярной группы, постоянной для всех членов гомологического ряда.

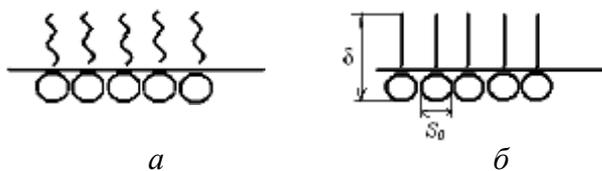


Рис. 9.2.23. «Частокол Ленгмюра»

Для адсорбции на границе «жидкость – газ» выполняется принцип Ленгмюра: *при адсорбции полярная функциональная группа ПАВ втягивается в полярную среду, а неполярный углеводородный радикал выталкивается на воздух.*

*Адсорбция на границе «твердое тело – раствор»*

При адсорбции из растворов одновременно могут протекать два параллельных процесса:

- адсорбция твердыми адсорбентами молекул растворенного вещества;
- адсорбция твердыми адсорбентами молекул растворителя.

Адсорбироваться в первую очередь будет то вещество, которое в большей степени будет снижать поверхностное натяжение адсорбента.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Что такое поверхностное натяжение и как оно формируется? С какой целью используют ПАВ?
2. Сформулируйте понятия адгезии, когезии, смачивания и растекания.
3. Опишите адсорбцию на границе «твердое тело – газ».
4. Назовите основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
5. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.
6. Назовите основные положения теории полимолекулярной адсорбции Поляни, БЭТ.
7. Объясните понятия ионообменной адсорбции, лиотропного ряда.

### **Практическое занятие № 7. Электродные потенциалы**

Цель работы: закрепить знания о потенциометрическом методе исследования.

Задание: При подготовке к практическому занятию повторить следующий теоретический материал с использованием литературы [1] и [2] из п.7:

1. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванической цепи.
2. Определение электродных потенциалов.
3. Правила схематической записи электродов.
4. Классификация электродов.
5. Практическое применение потенциометрии.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии рекомендуется обратить внимание на следующие ключевые моменты:

Для определения произведения растворимости используют метод прямой потенциометрии, в основе которого лежат термодинамические соотношения между электродвижущей силой гальванической цепи и физико-химическими параметрами раствора и химической реакции.

*Электродвижущая сила (ЭДС)* гальванической цепи может быть представлена как разность потенциалов, возникающая в местах соприкосновения различных проводников. Так, для простейшего гальванического элемента Даниэля–Якоби, состоящего из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы своих солей (рис. 9.2.24), будем иметь три потенциала:



где  $\varphi_{\text{Zn}}$  – электродный потенциал на границе соприкосновения цинка с раствором  $\text{ZnSO}_4$ ;  $\varphi_{\text{д}}$  – диффузионный потенциал на границе двух жидкостей;  $\varphi_{\text{Cu}}$  – электродный потенциал на границе соприкосновения меди с раствором  $\text{CuSO}_4$ .

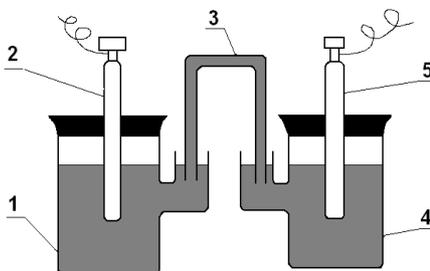


Рис. 9.2.24. Схема гальванического элемента Даниэля–Якоби:  
1 – стакан с раствором  $\text{ZnSO}_4$ ; 2 – цинковый электрод;  
3 – электролитический (солевой) мостик, заполненный гелем  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  
4 – стакан с раствором  $\text{CuSO}_4$ ; 5 – медный электрод

Электродные потенциалы  $\varphi_{\text{Zn}}$  и  $\varphi_{\text{Cu}}$  определяются по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a ,$$

где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $a$  – активность ионов металла в растворе, связанная с концентрацией электролита соотношением  $a = f \cdot C$ , где  $f$  – коэффициент активности, значения которого приводятся в справочниках, в очень разбавленных растворах  $f=1$ ,  $a = C$ ;  $C$  – концентрация электролита, моль/л.

Абсолютные значения стандартных потенциалов  $\varphi^0$  определяют по их отношению к водородному электроду, стандартный потенциал которого условно принят равным нулю. Значения стандартных потенциалов также приводятся в справочниках.

Величина диффузионного потенциала  $\varphi_d$  зависит от подвижности катионов и анионов. Точно измерить такой потенциал невозможно. Поэтому для получения точных значений ЭДС цепи диффузионный потенциал стремятся настолько уменьшить, чтобы он практически не сказывался на величине ЭДС. Одним из наиболее надежных способов уменьшения  $\varphi_d$  является включение между двумя растворами электролита электролитического (солевого) мостика.

Электролитический мостик – это концентрированный раствор (обычно насыщенный) электролита, у которого подвижности катиона и аниона близки (например, KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>).

Если диффузионный потенциал устранен, то ЭДС гальванической цепи будет

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} .$$

Воспользовавшись уравнением Нернста, можно получить ЭДС элемента Даниэля–Якоби:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}};$$

$$E = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

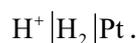
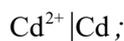
где  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В – стандартный потенциал медного электрода;  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В – стандартный потенциал цинкового электрода.

Если  $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ , тогда  $E = E^0 = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0$ , где  $E^0$  – стандартная ЭДС элемента.

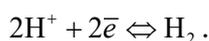
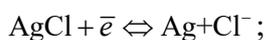
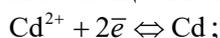
*Правила схематической записи электродов.* При схематической записи электрохимических систем и уравнений реакций, протекающих в них, необходимо соблюдать следующие основные правила:

1. Вещества, находящиеся в растворе (можно только потенциалопределяющие ионы), указывают слева от вертикальной черты, а справа – вещества, образующие другую фазу, или материал электрода.

2. Если в растворе находится несколько веществ, то они разделяются запятыми. Вещества, составляющие различные фазы, разделяются с помощью вертикальной черты. Например:

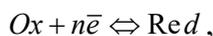


3. Уравнение электродной реакции записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа – вещества в восстановленной форме:



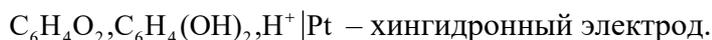
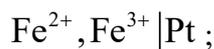
*Классификация электродов.* В различных учебниках представлены разные классификации электродов. В данном пособии приведена классификация электродов, рекомендованная ИЮПАК – Международным союзом теоретической и прикладной химии.

*Электроды нулевого рода (окислительно-восстановительные электроды).* Окислитель и восстановитель, как правило, находятся в растворе, а фаза проводника первого рода выполнена из инертного материала (например, Pt), который выступает в качестве контакта и не участвует в электрохимической реакции. Схематическая запись этих электродов и электродная реакция следующие:



где  $Ox$  – окисленная форма вещества;  $Red$  – восстановленная форма вещества.

Примеры электродов нулевого рода:



*Электроды первого рода.* Электродами первого рода являются гетерогенные системы, в которых происходит обмен между соприкасающимися фазами. Такие электроды делятся на обратимые относительно катионов и обратимые относительно анионов.

К электродам, обратимым относительно катионов, относят:

- металлические, созданные из металла, погруженного в раствор, содержащий его ионы  $Me^{n+} | Me$ ;

- газовый водородный  $H^+ | H_2$ ;

- амальгамные (амальгама – это раствор металла в ртути)



где  $Me, Hg$  – амальгама. Его электродный потенциал

$$\varphi = \varphi^0_{Me^{n+}, Me} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me(Hg)}} .$$

К электродам, обратимым относительно анионов, относят:

- насыщенное газообразным неметаллом ( $Cl_2, O_2$  и др.) инертное вещество (платина, графит, иридий и др.), опущенное в раствор, содержащий анионы этого газа. Электродами этого типа являются хлорный  $[(Pt)Cl_{2(газ)} | Cl^-, aq]$ , кислородный  $[(Pt)O_{2(газ)} | OH^-, aq]$  и другие подобные им системы;

- твердый неметалл, соприкасающийся с раствором и содержащий его анионы. Примером может служить платина, покрытая слоем йода и опущенная в раствор с ионами  $I^-$ . Его электродный потенциал

$$\varphi_{A/A^{n-}, aq} = \varphi^0_{A/A^{n-}, aq} - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}} .$$

*Электроды второго рода (с осадком).* Это гетерогенные системы из металла, погруженного в насыщенный раствор его труднорастворимого соединения (соль, гидроксид, оксид), в котором содержится хорошо растворимый электролит, имеющий общий анион с труднорастворимым соединением. Активность ионов  $Me^{n+}$ , относительно которых обратим электрод, в насыщенном растворе постоянна. Поэтому электродный потенциал вычисляют по активности или анионов, или катионов, так как для насыщенного раствора труднорастворимой соли в изотермических условиях произведение растворимости постоянно:  $L = const$ . С повышением активности анионов в растворе электродный потенциал становится менее положительным. К электродам данного рода относят:

- каломельный –  $(Pt)Hg | Hg_2Cl_2, Cl^-, aq$ ;

- хлорсеребряный, получаемый при погружении серебряной пластинки, покрытой хлористым серебром, в раствор  $KCl$  определенной концентрации, –  $Ag | AgCl(m\theta), KCl$ ;

- металлоокисные –  $\text{Me} | \text{Me}_n \text{O}_m, \text{OH}^-, \text{aq}$ .

Электроды второго рода часто используются в лабораторной практике как электроды сравнения, что связано с надежностью их работы, хорошей воспроизводимостью потенциала и простотой изготовления.

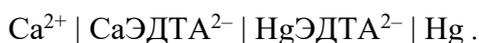
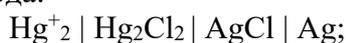
*Электрод третьего рода* обратим относительно избытка катиона ( $\text{C}^+$ ), который образует с анионом ( $\text{B}^-$ ) малорастворимое или комплексное соединение ( $\text{CB}$ ), образующее, в свою очередь, с потенциалопределяющим ионом ( $\text{A}^+$ ) малорастворимое или комплексное соединение ( $\text{AB}$ ):



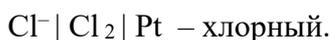
Его электродный потенциал

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{C}^+, \text{CB}, \text{AB}, \text{A}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{AB}} \alpha_{\text{C}^+}}{\alpha_{\text{A}} \alpha_{\text{CB}}} = \varphi_{\text{C}^+, \text{CB}, \text{AB}, \text{A}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{C}}.$$

Примеры электродов третьего рода:



*Газовые электроды.* Эти электроды выделяют по признаку того, что один из участников окислительно-восстановительной пары находится в газовой фазе. Примерами являются электроды:



*Ион-селективные электроды* основаны на использовании специальных мембран, способных пропускать специфические ионы, и обратимы относительно этих ионов, находящихся в растворе.

Наибольшее применение в практике получили фтор-селективный и стеклянный электроды. Стеклянный электрод изготавливается на основе мембран из специальных сортов стекла.

Например, стеклянная мембрана разделяет внешний раствор, содержащий ионы водорода, и внутренний стандартный раствор соляной кислоты, в котором, в свою очередь, находится хлорсеребряный электрод:



Потенциал  $\varphi$  стеклянного электрода зависит от активности ионов водорода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi^0 - \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F} \cdot \text{pH}.$$

Обычно величину  $\frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F}$  объединяют в специальную переменную  $b$ :  $b = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F}$ .

Следует обратить внимание, что  $b$  не является константой, так как она зависит от температуры. На использовании стеклянного электрода основан метод рН-метрии.

Потенциометрия широко применяется для определения рН растворов, констант гидролиза солей, констант диссоциации кислот и оснований, констант устойчивости комплексов, коэффициентов активности ионов в растворах, термодинамических характеристик химических реакций и т.д.

*Практическое применение потенциометрии. Потенциометрическое определение произведения растворимости малорастворимых солей.*

*Произведением растворимости* называется произведение ионных активностей малорастворимых солей. Например, для малорастворимой соли  $\text{AB}$  произведение растворимости  $L$

$$L_{\text{AB}} = a_{\text{A}^+} \cdot a_{\text{B}^-}.$$

При отсутствии в растворе посторонних солей произведение активностей можно заменить произведением концентраций. Произведения растворимости при 25 °С малорастворимых солей серебра приведены в табл. 9.2.5.

Таблица 9.2.5

Произведения растворимости малорастворимых солей серебра при 25 °С

Твердая фаза	$L$ , моль/л	Твердая фаза	$L$ , моль/л
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$	AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$
AgBrO <sub>3</sub>	$6,1 \cdot 10^{-5}$	AgIO <sub>3</sub>	$3,0 \cdot 10^{-8}$
AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,24 \cdot 10^{-5}$
AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	Ag <sub>2</sub> S	$4,23 \cdot 10^{-50}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,7 \cdot 10^{-12}$	—	—

Произведение растворимости – это термодинамическая константа. Для его определения можно составить гальванический элемент – концентрационную цепь из двух качественно одинаковых полуэлементов – электродов первого рода, отличающихся друг от друга активностью иона, относительно которого электрод обратим.

Например, для определения произведения растворимости  $L$  какого-либо галогенида серебра необходимо составить гальванический элемент (рис. 9.2.25), в котором используются 2 электрода – электрод первого рода и электрод второго рода с осадком исследуемого соединения на нем:



где  $X$  – соответствующий галоген (Cl, Br или I).

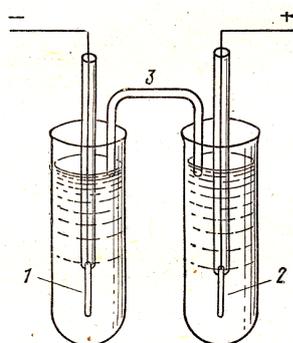
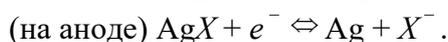


Рис. 9.2.25. Гальваническая ячейка для потенциометрического определения произведения растворимости малорастворимых солей:  
 1 – Ag | AgX – электрод в растворе 0,01 н KCl + насыщенный AgCl;  
 2 – Ag-электрод в 0,01 н AgNO<sub>3</sub>; 3 – солевой мостик с KNO<sub>3</sub>

Электролитическим мостиком служит U-образная трубка, заполненная агар-агаром с KNO<sub>3</sub>.

На рис. 9.2.25 правый электрод – первого рода, левый же электрод – второго рода. При замыкании цепи на электродах будут протекать следующие реакции:



Суммарная реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов:



Выражение для ЭДС этого гальванического элемента имеет вид

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}^+} \cdot a''_{X^-}}{L_{\text{AgX}}}.$$

Если приближенно принять, что активность ионов равна их концентрации, то выражение для ЭДС может быть записано так:

$$E = 0,000198 \cdot T \cdot \lg \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{X^-}}{L_{\text{AgX}}}.$$

Таким образом, произведение растворимости  $L$  малорастворимого соединения связано с ЭДС рассмотренного элемента и для его определения нужно измерить ЭДС элемента при известных активностях иона серебра ( $\text{Ag}^+$ ) в растворе первого электрода и аниона  $X^-$  в растворе второго.

Для определения других термодинамических констант следует составить соответствующие электрохимические цепи и, измеряя их ЭДС при известных активностях потенциалопределяющих веществ, произвести необходимые вычисления.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

#### Контрольные вопросы для самопроверки

1. Назовите составляющие части гальванического элемента Даниеля-Якоби.
2. Как образуется двойной электрический слой?
3. По какой формуле определяется электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента?
4. Приведите примеры схематической записи электродов I, II, III родов.
5. Приведите пример практического применения потенциометрии при физико-химическом анализе объекта окружающей среды.

### **Практическое занятие № 8. Электрохимическая коррозия и способы защиты от неё**

Цель работы: закрепить знания об электрохимической коррозии металлов и способах защиты от неё.

Задание: При подготовке к практическому занятию повторить следующий теоретический материал с использованием литературы [1] и [2] из п.[7].

1. Виды коррозии.
2. Электрохимическая теория коррозии металлов и защитных покрытий.
3. Применение ингибиторов.

Порядок выполнения: При проведении дискуссии важно обратить внимание на следующие ключевые моменты:

*Коррозия* – это самопроизвольный процесс разрушения металлического изделия в результате его взаимодействия с веществами окружающей среды на границе раздела фаз, приводящий к потере функциональных свойств изделия.

Можно выделить 3 признака, характеризующих коррозию:

- *Коррозия* – это с химической точки зрения процесс окислительно-восстановительный.
- *Коррозия* – это самопроизвольный процесс, возникающий по причине неустойчивости термодинамической системы металл – компоненты окружающей среды.
- *Коррозия* – это процесс, который развивается в основном на поверхности металла. Однако, не исключено, что коррозия может проникнуть и вглубь металла.

На рис. 9.2.26 приведены наиболее часто встречаются следующие *виды коррозии металлов*:

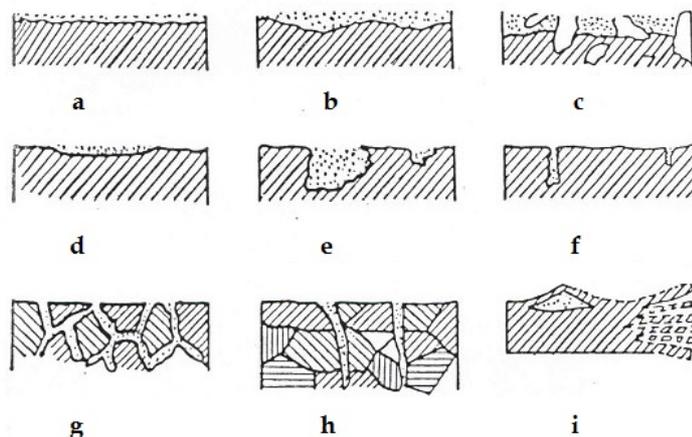


Рис.9.2.26. Основные виды коррозии

a- равномерная – охватывает всю поверхность равномерно; b- неравномерная; c- избирательная; d- местная пятнами – корродируют отдельные участки поверхности; e- язвенная (или питтинг); f- точечная; g- межкристаллитная, распространяется вдоль границ кристалла металла; h- растрескивающая; i- подповерхностная

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозии.

*Химическая коррозия* характерна для сред, не проводящих электрический ток. Это самопроизвольное разрушение металла в среде окислительного газа, например кислорода или галогенов, при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах (маслах).

*Химическая коррозия металлов* — это результат протекания таких химических реакций, в которых после разрушения металлической связи, атомы металла и атомы, входящие в состав окислителей, образуют химическую связь. Электрический ток между отдельными участками поверхности металла в этом случае не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток – это газы, жидкие неэлектролиты.

Химическая коррозия металлов бывает газовой и жидкостной.

*Газовая коррозия металлов* – это результат действия агрессивных газовых или паровых сред на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Это, например, кислород, диоксид серы, сероводород, пары воды, галогены. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например, алюминий, хром, цирконий).

*Жидкостная коррозия металлов* – может протекать в таких неэлектролитах, как нефть, смазочные масла, керосин и др. Этот тип коррозии при наличии даже небольшого количества влаги, может легко приобрести электрохимический характер.

*При химической коррозии* скорость разрушения металла пропорциональна скорости химической реакции и той скорости с которой окислитель проникает сквозь пленку оксида металла, покрывающую его поверхность. Оксидные пленки металлов могут проявлять или не проявлять защитные свойства, что определяется сплошностью.

*Сплошность* такой пленки оценивают по величине фактора Пиллинга—Бэдвордса: ( $\alpha = V_{ок}/V_{Me}$ ) по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла

$$\alpha = V_{ок}/V_{Me} = M_{ок} \cdot \rho_{Me} / (n \cdot A_{Me} \cdot \rho_{ок}),$$

где  $V_{ок}$  — объем образовавшегося оксида;  $V_{Me}$  — объем металла, израсходованный на образование оксида;  $M_{ок}$  – молярная масса образовавшегося оксида;  $\rho_{Me}$  – плотность металла;  $n$  – число атомов металла;  $A_{Me}$  — атомная масса металла;  $\rho_{ок}$  — плотность образовавшегося оксида.

Значения  $\alpha$  для некоторых оксидов металлов приведены в табл. 9.2.6.

Оксидные пленки, у которых  $\alpha < 1$ , не являются сплошными и сквозь них кислород легко проникает к поверхности металла. Такие пленки не защищают металл от коррозии. Они образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

Оксидные пленки, у которых  $1 < \alpha < 2,5$  являются сплошными и способны защитить металл от коррозии.

При значениях  $\alpha > 2,5$  условие сплошности уже не соблюдается, вследствие чего такие пленки не защищают металл от разрушения.

Таблица 9.2.6

Значения  $\alpha$  для некоторых оксидов металлов

Металл	Оксид	Значение $\alpha$	Металл	Оксид	Значение $\alpha$
K	K <sub>2</sub> O	0,45	Zn	ZnO	1,55
Na	Na <sub>2</sub> O	0,55	Ag	Ag <sub>2</sub> O	1,58
Li	Li <sub>2</sub> O	0,59	Zr	ZrO <sub>2</sub>	1,60
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Be	BeO	1,67
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu <sub>2</sub> O	1,67
Mg	MgO	0,79	Cu	CuO	1,74
Pb	PbO	1,15	Ti	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Cd	CdO	1,21	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14
Sn	SnO <sub>2</sub>	1,33	W	WO <sub>3</sub>	3,35
Ni	NiO	1,52			

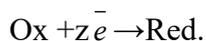
*Электрохимическая коррозия* – это коррозия, происходящая в присутствии электролита, если в системе имеется энергетическая неоднородность поверхности: контакт двух металлов различной активности либо контакт металл-неметалл, металл-оксид и т.п., либо воздействие различных механических напряжений – растяжения, сжатия и др.

Сущность электрохимической коррозии заключается в анодном окислении более активного металла:



При этом происходит повышение отрицательного заряда поверхности металла вследствие его анодного окисления, что препятствует дальнейшему развитию коррозии, если одновременно не будет происходить связывание электронов. Последнее происходит большей частью на других участках поверхности, называемых катодными.

На катодных участках идет процесс восстановления окислителя:



Окислителями при коррозии могут служить ионы H<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, молекулы кислорода или хлора. Процесс восстановления способствует тому, что электроны с анодных участков переходят внутри металла на катодные, чем обеспечивается дальнейшее окисление на анодном участке.

Таким образом, *электрохимическая коррозия металлов* – это процесс разрушения металлов в среде различных электролитов, который сопровождается возникновением внутри системы электрического тока.

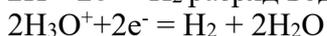
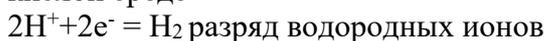
При таком типе коррозии атом удаляется из кристаллической решетки результате двух сопряженных процессов:

- *анодного* – металл в виде ионов переходит в раствор.
- *катодного* – образовавшиеся при анодном процессе электроны, связываются деполаризатором (вещество — окислитель).

Сам процесс отвода электронов с катодных участков называется деполаризацией, а вещества способствующие отводу – деполаризаторами.

Наибольшее распространение имеет *коррозия металлов с водородной и кислородной деполаризацией*.

*Водородная деполаризация* осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в кислой среде



*Кислородная деполаризация* осуществляется на катоде при электрохимической коррозии в нейтральной среде

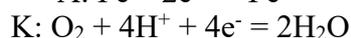


Все металлы, по их отношению к *электрохимической коррозии*, можно разбить на 4 группы, которые определяются величинами их стандартных электродных потенциалов:

1. *Активные металлы* (высокая термодинамическая нестабильность) – это все металлы, находящиеся в интервале щелочные металлы — кадмий ( $E^0 = -0,4 \text{ В}$ ). Их коррозия возможна даже в нейтральных водных средах, в которых отсутствуют кислород или другие окислители.
2. *Металлы средней активности* (термодинамическая нестабильность) – располагаются между кадмием и водородом ( $E^0 = 0,0 \text{ В}$ ). В нейтральных средах, в отсутствие кислорода, не корродируют, но подвергаются коррозии в кислых средах.
3. *Малоактивные металлы* (промежуточная термодинамическая стабильность) – находятся между водородом и родием ( $E^0 = +0,8 \text{ В}$ ). Они устойчивы к коррозии в нейтральных и кислых средах, в которых отсутствует кислород или другие окислители.
4. *Благородные металлы* (высокая термодинамическая стабильность) – золото, платина, иридий, палладий. Могут подвергаться коррозии лишь в кислых средах при наличии в них сильных окислителей.

Электрохимическая коррозия может протекать в различных средах. В зависимости от характера среды выделяют следующие виды электрохимической коррозии:

- коррозия в растворах электролитов — в растворах кислот, оснований, солей, в природной воде.
- атмосферная коррозия – в атмосферных условиях и в среде любого влажного газа. Это самый распространенный вид коррозии. Например, при взаимодействии железа с компонентами окружающей среды, некоторые его участки служат анодом, где происходит окисление железа, а другие – катодом, где происходит восстановление кислорода:



Катодом является та поверхность, где больше приток кислорода.

- Почвенная коррозия – в зависимости от состава почв, а также ее аэрации, коррозия может протекать более или менее интенсивно. Кислые почвы наиболее агрессивны, а песчаные – наименее.
- Аэрационная коррозия — возникает при неравномерном доступе воздуха к различным частям материала.
- Морская коррозия – протекает в морской воде, в связи с наличием в ней растворенных солей, газов и органических веществ.
- Биокоррозия – возникает в результате жизнедеятельности бактерий и других организмов, вырабатывающих такие газы как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др., способствующие коррозии металла.
- Электрокоррозия – происходит под действием блуждающих токов на подземных сооружениях, в результате работ электрических железных дорог, трамвайных линий и других агрегатов.

*Методы защиты от коррозии металла*

Основной способ защиты от коррозии металла – это создание защитных покрытий – металлических, неметаллических или химических.

*Металлическое покрытие* наносится на металл, который нужно защитить от коррозии, слоем другого металла, устойчивого к коррозии в тех же условиях. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более отрицательным потенциалом* (более активный), чем защищаемый, то оно называется *анодным покрытием*. Если металлическое покрытие изготовлено из металла с *более положительным потенциалом* (менее активный), чем защищаемый, то оно называется *катодным покрытием*.

Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия, цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк. Цинковое покрытие является в данном случае анодным.

Катодным покрытием для защиты железа, может, например, быть медь или никель. При нарушении целостности такого покрытия, разрушается защищаемый металл.

*Неметаллические покрытия* могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (высокомолекулярные соединения, лаки, краски, битум).

*Химические покрытия*. В этом случае защищаемый металл подвергают химической обработке с целью образования на поверхности пленки его соединения, устойчивой к коррозии. Сюда относятся:

- *оксидирование* – получение устойчивых оксидных пленок ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и др.);
- *фосфатирование* – получение защитной пленки фосфатов ( $Fe_3(PO_4)_2$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$ );
- *азотирование* – поверхность металла (стали) насыщают азотом;
- *воронение стали* – поверхность металла взаимодействует с органическими веществами;
- *цементация* – получение на поверхности металла его соединения с углеродом.

*Изменение состава технического металла* также способствует повышению стойкости металла к коррозии. В этом случае в металл вводят такие соединения, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

*Изменение состава коррозионной среды* (введение ингибиторов коррозии или удаление примесей из окружающей среды) тоже является средством защиты металла от коррозии.

*Электрохимическая защита* основывается на присоединении защищаемого сооружения катоду внешнего источника постоянного тока, в результате чего оно становится катодом. Анодом служит металлический лом, который разрушаясь, защищает сооружение от коррозии.

*Протекторная защита* – один из видов электрохимической защиты – заключается в следующем. К защищаемому сооружению присоединяют пластины более активного металла, который называется *протектором*. Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

*Воздействие на конструкцию*. Если в конструкции имеются контакты металл-металл или контакт металл-неметалл, то они должны изолироваться соответствующими смазками, битумами, асбестом, войлоком и др.

К методам защиты от коррозии относится рациональное конструирование, т.е. в конструкции должно быть меньше пазов, в которых может конденсироваться влага. В них лучше по возможности применять сварку, чем соединение болтами, клепками и т.п., а также предусматривать специальную защиту этих участков.

Форма отчетности: Отчет по вышеприведенной форме (п. 9.2)

#### Основная литература

1. Варданян М.А. Физическая химия : учеб. пособие. - Братск : Изд-во БрГУ, 2013. - 164 с.
2. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. - Томск: Изд-во ТПУ, 2009. - 267 с.

#### Дополнительная литература

1. Варданян М.А. Теоретические основы физико-химических процессов : метод. пособие. – Братск : Изд-во БрГУ, 2012. – 143 с.

2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова.- 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007г. – 319 с.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте понятие коррозии.
2. Приведите примеры электрохимической коррозии.
3. Какие способы борьбы с коррозией существуют?
4. Сформулируйте понятие ингибитора коррозии. Приведите примеры использования ингибиторов.

**10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

Информационно-коммуникационные технологии (ИКТ) используются для:

- получения информации при подготовке к занятиям;
- создания презентационного сопровождения практических занятий;
- работы в электронной информационной среде;
- контроля учебных достижений обучающихся.

Стандартное лицензионное программное обеспечение:

- Microsoft Windows Professional 7 Russian Upgrade Academic OPEN No Level;
- Microsoft Office 2007 Russian Academic OPEN No Level;
- Антивирусное программное обеспечение Kaspersky Security;
- Справочно-правовая система «Консультант Плюс»;
- Программное обеспечение «Визуальная студия тестирования».

**11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

<i>Вид занятия</i>	<i>Наименование аудитории</i>	<i>Перечень основного оборудования</i>	<i>№ ЛР, ПЗ</i>
1	2	3	4
Лк	Лекционная аудитория	-	-
ЛР	Лаборатория физической химии	1. доска 3-эл комб. ДА -34 – 1 шт; 2. шкаф вытяжной – 3 шт; 3. печь муфельная – 1 шт; 4. стол химический – 6 шт; 5. учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: центральный контроллер, модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см <sup>3</sup> ), термодатчиком, магнитной мешалкой и устройством для размещения навески соли в термостате; 6. учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Потенциометрия» в комплекте с двумя стеклянными стаканами (50 см <sup>3</sup> ), серебряными электродами, солевым мостиком и термодатчиком; 7. фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет – 2 шт; 8. термостат; 9. секундомер; 10. электроплита; 11. химическая посуда: химические стаканы, мер-	ЛР №1-8

		ные цилиндры, пипетки.	
ПЗ	Лаборатория промышленной экологии	Ноутбук hp, Видеопроектор Acer	ПЗ №1-8
СР	Читальный зал №1	Оборудование 15- CPU 5000/RAM 2Gb/HDD (Мо- нитор TFT19 LG1953S-SF); принтер HP Laser Jet P3005	-

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ  
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО  
ДИСЦИПЛИНЕ**

**1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)**

<b>№ компетенции</b>	<b>Элемент компетенции</b>	<b>Раздел</b>	<b>Тема</b>	<b>ФОС</b>
ПК-2	владением методами отбора проб и проведения химико-аналитического анализа вредных выбросов в окружающую среду, геохимических исследований, обработки, анализа и синтеза производственной, полевой и лабораторной экологической информации, методами составления экологических и техногенных карт, сбора, обработки, систематизации, анализа информации, формирования баз данных загрязнения окружающей среды, методами оценки воздействия на окружающую среду, выявлять источники, виды и масштабы техногенного воздействия	1. Химическая термодинамика	1.1. Первое начало термодинамики.	Экзаменационные вопросы 1.1 ÷ 1.14
			1.2. Второе и третье начало термодинамики.	
		2. Химическая кинетика	2.1. Кинетика простых и сложных реакций	Экзаменационные вопросы 2.1 ÷ 2.17
			2.2. Катализ	
		3. Основы коллоидной химии. Адсорбция	3.1. Классификация, свойства и получение дисперсных систем	Экзаменационные вопросы 3.1 ÷ 3.23
			3.2. Сорбционные процессы	
		4. Основы электрохимии	4.1. Электродные потенциалы	Экзаменационные вопросы 4.1 ÷ 4.10
			4.2. Электрохимическая коррозия и способы защиты от неё	

## 2. Экзаменационные вопросы

№ п/п	Компетенции		ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	№ и наименование раздела
	Код	Определение		
1	2	3	4	5
1	ПК-2	<p>владением методами отбора проб и проведения химико-аналитического анализа вредных выбросов в окружающую среду, геохимических исследований, обработки, анализа и синтеза производственной, полевой и лабораторной экологической информации, методами составления экологических и техногенных карт, сбора, обработки, систематизации, анализа информации, формирования баз данных загрязнения окружающей среды, методами оценки воздействия на окружающую среду, выявлять источники, виды и масштабы техногенного воздействия</p>	<p>1.1. Дайте понятие термодинамической системы</p> <p>1.2. Приведите классификацию термодинамических систем</p> <p>1.3. Дайте понятия термодинамических функций и параметров.</p> <p>1.4. Что такое внутренняя энергия, работа, теплота?</p> <p>1.5. Какой вид имеет I закон термодинамики для изотермического, изобарного, изохорного, адиабатического процессов?</p> <p>1.6. Что такое энтальпия? В каких случаях ее изменение является тепловым эффектом реакции?</p> <p>1.7. При каких условиях справедлив закон Гесса?</p> <p>1.8. Как рассчитать стандартный тепловой эффект реакции по известным стандартным теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции?</p> <p>1.9. Как рассчитать тепловой эффект реакции по известным теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции?</p> <p>1.10. Дайте понятие энтропии.</p> <p>1.11. Как изменяется энтропия в ходе фазовых переходов?</p> <p>1.12. Дайте понятия самопроизвольного, несамопроизвольного, обратимого и необратимого процессов.</p> <p>1.13. Дайте понятие характеристических функций.</p> <p>1.14. Приведите условия самопроизвольного протекания процессов.</p>	<p>1 Химическая термодинамика</p> <p>2. Химическая кинетика</p> <p>3. Основы коллоидной химии. Адсорбция</p> <p>4. Основы электрохимии</p>
			<p>2.1. Дайте понятие скорости гомогенной реакции.</p> <p>2.2. Для химической реакции <math>A \rightarrow B</math> приведите графическую зависимость концентраций веществ A и B от времени.</p> <p>2.3. Дайте понятие порядка реакции.</p> <p>2.4. Как можно определить порядок простой и сложной реакций?</p> <p>2.5. Какой вид имеют графические зависимости изменения концентрации во времени в реакциях нулевого, первого, второго и третьего порядка.</p> <p>2.6. Что такое молекулярность реакции?</p> <p>2.7. Приведите примеры реакций первого и второго порядка.</p> <p>2.8. Как определить молекулярность многостадийной реакции?</p> <p>2.9. Приведите примеры сложных реакций: последовательных, параллельных, обратимых.</p>	

			<p>2.10. Что определяет скорость сложной реакции?</p> <p>2.11. От каких факторов зависит скорость реакции?</p> <p>2.12. Сформулируйте закон действующих масс.</p> <p>2.13. Какое влияние оказывает температура на скорость реакции?</p> <p>2.14. Дайте понятие энергии активации. Какие способы определения энергии активации известны?</p> <p>2.15. Что такое катализатор и ингибитор?</p> <p>2.16. Каков механизм действия катализатора?</p> <p>2.17. Приведите примеры гомогенного и гетерогенного катализа.</p>	
			<p>3.1. Приведите классификацию дисперсных систем по различным признакам: а) степени дисперсности; б) агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды; в) интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсной средой; г) по наличию или отсутствию структур.</p> <p>3.2. От чего зависит устойчивость дисперсных систем?</p> <p>3.3. Укажите методы очистки дисперсных систем. Приведите примеры.</p> <p>3.4. Укажите признаки коллоидных систем.</p> <p>3.5. Какими методами можно получить коллоидные растворы?</p> <p>3.6. Перечислите молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем.</p> <p>3.7. Дайте понятие мицеллы. Из каких структурных единиц она состоит?</p> <p>3.8. Напишите строение мицеллы положительно и отрицательно заряженного золя.</p> <p>3.9. Дайте понятие коагуляции.</p> <p>3.10. Что такое порог коагуляции? В каких единицах он измеряется?</p> <p>3.11. Сформулируйте правило Шульце-Гарди. Приведите примеры.</p> <p>3.12. Сформулируйте правило Панета-Фаянса. Приведите примеры.</p> <p>3.13. Приведите примеры суспензий, эмульсий, пен и аэрозолей.</p> <p>3.14. Опишите адсорбцию на границе твердое тело — газ.</p> <p>3.15. Дайте основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.</p> <p>3.16. Приведите примеры применения адсорбции на границе твердое тело — газ в экологии и природопользовании.</p> <p>3.17. Опишите адсорбцию на границе твердое тело — раствор. Приведите примеры ее применения в экологии и природопользовании.</p> <p>3.18. Опишите абсорбцию газа жидкостью. Что показывает уравнение адсорбции Гиббса?</p> <p>3.19. Приведите примеры применения абсорбции газа жидкостью в экологии и природопользовании.</p>	<p><b>1</b> Химическая термодинамика  <b>2.</b> Химическая кинетика  <b>3.</b> Основы коллоидной химии. Адсорбция  <b>4.</b> Основы электрохимии</p>

			<p>допользовании.</p> <p>3.20. Приведите изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Гиббса. Укажите сходства и отличия.</p> <p>3.21. Дайте основные положения теории полимолекулярной адсорбции Поляни, БЭТ.</p> <p>3.22. Дайте понятие лиотропного ряда.</p> <p>3.23. Напишите лиотропные ряды одновалентных катионов и анионов.</p>	
			<p>4.1. Как образуется двойной электрический слой?</p> <p>4.2. От каких факторов зависит величина электродного потенциала?</p> <p>4.3. Приведите примеры и схематическую запись электродов первого, второго, третьего родов.</p> <p>4.4. Приведите принцип работы гальванического элемента.</p> <p>4.4. Дайте понятие напряжения электрохимического элемента (ЭДС)?</p> <p>4.5. В чем состоит принцип потенциометрического определения произведения растворимости малорастворимых солей?</p> <p>4.6. С использованием принятых обозначений приведите схему гальванического элемента для потенциометрического определения произведения растворимости хлорида серебра.</p> <p>4.7. Виды коррозии.</p> <p>4.8. Приведите примеры электрохимической коррозии?</p> <p>4.9. Какие способы борьбы с коррозией существуют?</p> <p>4.10. Дайте понятие ингибитора коррозии. Приведите примеры их применения.</p>	<p><b>1</b> Химическая термодинамика</p> <p><b>2.</b> Химическая кинетика</p> <p><b>3.</b> Основы коллоидной химии.</p> <p>Адсорбция</p> <p><b>4.</b> Основы электрохимии</p>

## 2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p><b>Знать</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- основные закономерности физической и коллоидной химии в объеме, необходимом для освоения химических основ в экологии и природопользовании;</li> </ul> <p><b>Уметь</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- определять возможность и направление протекания физико-химических процессов;</li> <li>- пользоваться характеристическими функциями для расчета равновесных параметров изучаемой системы;</li> </ul> <p><b>Владеть</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- навыками выполнения физико-химического анализа.</li> </ul>	<b>отлично</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине отличное;</li> <li>– умения и навыки выполнения практических заданий отличные;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы отличное;</li> <li>– полное владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов.</li> </ul>
	<b>хорошо</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине хорошее;</li> <li>– умения и навыки выполнения практических заданий хорошие;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы хорошее;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов хорошее.</li> </ul>
	<b>удовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине среднее;</li> <li>– умения и навыки выполнения практических заданий средние;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы среднее;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов среднее.</li> </ul>
	<b>неудовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине ниже среднего;</li> <li>– умения и навыки выполнения практических заданий ниже среднего;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы ниже среднего;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов ниже среднего.</li> </ul>

#### 4. Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и опыта деятельности

Дисциплина Теоретические основы физико-химических процессов имеет важное значение в системе подготовки будущих экологов. Она знакомит обучающихся с основными закономерностями физико-химических процессов, которые лежат в основе различных технологий рационального природопользования.

Изучение дисциплины предусматривает:

- лекции,
- лабораторные работы;
- практические занятия;
- самостоятельную работу;
- экзамен.

После освоения раздела «1. Химическая термодинамика» обучающиеся должны знать:

- понятие и классификацию термодинамических систем;
  - понятия термодинамических функций и параметров;
  - I закон термодинамики для изотермического, изобарного, изохорного, адиабатического процессов;
  - закон Гесса и следствия из него;
  - понятие энтропии, ее изменение в ходе фазовых переходов;
  - понятия самопроизвольного, несамопроизвольного, обратимого и необратимого процессов;
  - понятия характеристических функций, условия самопроизвольного протекания процессов;
- Необходимо овладеть навыками и умениями применения изученных методов для:*
- расчета стандартного теплового эффекта реакции по известным стандартным теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции;
  - расчета стандартного теплового эффекта реакции по известным теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции;

*Необходимо овладеть навыками применения изученных методов в конкретных ситуациях:*

- при выполнении физико-химического анализа объектов окружающей среды.

После освоения раздела «2. Химическая кинетика» обучающиеся должны знать:

- понятие скорости гомогенной реакции;
- понятие порядка реакции, графические зависимости изменения концентрации во времени в реакциях нулевого, первого, второго и третьего порядка;
- понятие молекулярности реакции, алгоритм её определения для многостадийной реакции;
- от каких факторов зависит скорость реакции;
- закон действующих масс, влияние температура на скорость реакции;
- понятие энергии активации, способы определения энергии активации известны;
- понятия катализатор и ингибитор, механизм их влияния на скорость реакции;

*Необходимо овладеть навыками и умениями применения изученных методов для:*

- выбора и применения природоохранной технологии с целью недопущения негативного воздействия на природно-территориальные комплексы;

*Необходимо овладеть навыками применения изученных методов в конкретных ситуациях:*

- при выполнении физико-химического анализа объектов окружающей среды.

После освоения раздела «3. Основы коллоидной химии. Адсорбция» обучающиеся должны знать:

- классификацию дисперсных систем по различным признакам: а) степени дисперсности; б) агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды; в) интенсивности взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсной средой; г) по наличию или отсутствию структур;
- устойчивость и методы получения и очистки дисперсных систем;
- признаки коллоидных систем;
- молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем;
- понятие мицеллы, ее строение;
- понятие порога коагуляции;
- правило Шульце-Гарди, примеры применения этого правила;
- правило Панета-Фаянса, примеры применения этого правила;
- значение коллоидных систем в природоохранных технологиях;
- понятия суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли;
- примеры применения абсорбционной технологии в экологии и природопользовании.
- значение лиотропных рядов при формировании почв;

– применение ионообменников в экологии и природопользовании;

*Необходимо овладеть навыками и умениями применения изученных методов для:*

- определения возможности и направления протекания физико-химических процессов;
- для расчета равновесных параметров изучаемой системы;

*Необходимо овладеть навыками применения изученных методов в конкретных ситуациях:*

- при выполнении физико-химического анализа объектов окружающей среды.

После освоения раздела «4. Основы электрохимии» обучающиеся должны знать:

- примеры и схематическую запись электродов первого, второго, третьего родов;
- понятие напряжения электрохимического элемента (ЭДС);
- принцип потенциометрического определения произведения растворимости малорастворимых солей;

- понятие коррозии, примеры электрохимической коррозии, способы борьбы с коррозией;
- понятие ингибиторов коррозии, примеры их применения в природоохранных технологиях;

*Необходимо овладеть навыками и умениями применения изученных методов для:*

- определения формулы неизвестного вещества по величине его произведения растворимости, определенного потенциометрическим методом;
- выбора и применения природоохранной технологии с целью недопущения негативного воздействия на природно-территориальные комплексы;

*Необходимо овладеть навыками применения изученных методов в конкретных ситуациях:*

- при выполнении физико-химического анализа объектов окружающей среды.

*Самостоятельную работу целесообразно начинать с внимательного ознакомления с теоретическими сведениями, далее рекомендуется ответить на вопросы для самопроверки, приведенные в конце каждой практической работы, и только после этого приступить к выполнению заданий практической работы. Студентам необходимо помнить, что большую роль в достижении ими высоких результатов играет самостоятельная учебная работа, направленная на изучение как отдельных разделов и тем дисциплины, так и на подготовку к текущим контрольным мероприятиям. Самостоятельная работа, направленная на углубление и закрепление знаний, а также развитие практических умений, заключается в работе обучающихся с лекционным материалом, поиске и анализе материалов из литературных и электронных источников информации по заданной теме, изучении тем, вынесенных на самостоятельную проработку.*

*Работа с литературой является важнейшим элементом в получении знаний по дисциплине. Прежде всего, необходимо воспользоваться списком рекомендуемой по данной дисциплине литературы. Дополнительные сведения по изучаемым темам можно найти в периодической печати и Интернете.*

*В процессе проведения лабораторных работ у обучающихся развиваются навыки научного экспериментирования, формируется исследовательский подход к изучению объектов окружающей среды, а также логическое химическое мышление. Все лабораторные работы по дисциплине имеют исследовательский характер и направлены на экспериментальное подтверждение теоретических положений и формирование практических умений. Систематическое и аккуратное выполнение всей совокупности лабораторных работ по дисциплине Теоретические основы физико-химических процессов позволит обучающемуся овладеть умениями самостоятельно ставить химические опыты, фиксировать свои наблюдения и измерения, анализировать их, делать соответствующие выводы.*

*В процессе проведения практических занятий происходит закрепление теоретических знаний, формирование умений и навыков реализации представления об основных подходах к физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды.*

*При подготовке к экзамену рекомендуется особое внимание уделить следующим вопросам: повторить основные теоретические сведения по дисциплине, по каждой теме самостоятельно ответить на 2-3 вопроса, выполнить тестовые задания.*

*В процессе консультации с преподавателем обучающемуся необходимо уяснить вопросы, вызвавшие затруднение при самостоятельном изучении курса. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.*

## **АННОТАЦИЯ**

### **рабочей программы дисциплины**

### **Теоретические основы физико-химических процессов**

#### **1. Цель и задачи дисциплины**

Целью дисциплины является изучение положений физической и коллоидной химии, лежащих в основе протекания различных физико-химических процессов.

Задачами изучения дисциплины являются ознакомить студентов с методами физической и коллоидной химии, их математическим аппаратом.

#### **2. Структура дисциплины**

2.1 Распределение трудоемкости по отдельным видам учебной работы, включая самостоятельную работу: лекций 17 ч., лабораторных работ 34 ч., практических занятий 17 ч., самостоятельная работа 49 ч.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 144 часов, 4 зачетных единиц.

2.2 Основные разделы дисциплины:

- 1 – Химическая термодинамика
- 2 – Химическая кинетика
- 3 – Основы коллоидной химии. Адсорбция
- 4 – Основы электрохимии

#### **3. Планируемые результаты обучения**

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

ПК-2 - владением методами отбора проб и проведения химико-аналитического анализа вредных выбросов в окружающую среду, геохимических исследований, обработки, анализа и синтеза производственной, полевой и лабораторной экологической информации, методами составления экологических и техногенных карт, сбора, обработки, систематизации, анализа информации, формирования баз данных загрязнения окружающей среды, методами оценки воздействия на окружающую среду, выявлять источники, виды и масштабы техногенного воздействия

#### **4. Вид промежуточной аттестации: экзамен**

*Протокол о дополнениях и изменениях в рабочей программе  
на 20\_\_-20\_\_ учебный год*

1. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие дополнения:

---

---

---

2. В рабочую программу по дисциплине вносятся следующие изменения:

---

---

---

Протокол заседания кафедры № \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.,  
*(разработчик)*

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
*(подпись)*

\_\_\_\_\_  
*(Ф.И.О.)*

## ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ УСПЕВАЕМОСТИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

### 1. Описание фонда оценочных средств (паспорт)

№ компетенции	Элемент компетенции	Раздел	Тема	ФОС
ПК-2	владением методами отбора проб и проведения химико-аналитического анализа вредных выбросов в окружающую среду, геохимических исследований, обработки, анализа и синтеза производственной, полевой и лабораторной экологической информации, методами составления экологических и техногенных карт, сбора, обработки, систематизации, анализа информации, формирования баз данных загрязнения окружающей среды, методами оценки воздействия на окружающую среду, выявлять источники, виды и масштабы техногенного воздействия	<b>1</b> Химическая термодинамика <b>2.</b> Химическая кинетика <b>3.</b> Основы коллоидной химии. Адсорбция <b>4.</b> Основы электрохимии	1.1. Первое начало термодинамики.	ЛРН№1, ЛРН№2, ЛРН№3, ПЗ№1, ПЗ№2, Тест к разделу 1
			1.2. Второе и третье начало термодинамики.	
			2.1. Кинетика простых и сложных реакций	ЛРН№4, ПЗ№3, ПЗ№4, Тест к разделу 2
			2.2. Катализ	
			3.1. Классификация, свойства и получение дисперсных систем	ЛРН№5, ЛРН№6, ЛРН№7, ПЗ№5, ПЗ№6, Тест к разделу 3
			3.2. Сорбционные процессы	
			4.1. Электродные потенциалы	ЛРН№8, ПЗ№7, ПЗ№8, Тест к разделу 4
			4.2. Электрохимическая коррозия и способы защиты от неё	

## 2. Описание показателей и критериев оценивания компетенций

Показатели	Оценка	Критерии
<p><b>Знать</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- основные закономерности физической и коллоидной химии в объеме, необходимом для освоения химических основ в экологии и природопользовании;</li> </ul> <p><b>Уметь</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- определять возможность и направление протекания физико-химических процессов;</li> <li>- пользоваться характеристическими функциями для расчета равновесных параметров изучаемой системы;</li> </ul> <p><b>Владеть</b> (ПК-2):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- навыками выполнения физико-химического анализа.</li> </ul>	<b>отлично</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине отличное;</li> <li>– умения и навыки решения практических заданий отличные;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы отличное;</li> <li>– полное владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов.</li> </ul>
	<b>хорошо</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине хорошее;</li> <li>– умения и навыки решения практических заданий хорошие;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы хорошее;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов хорошее.</li> </ul>
	<b>удовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине среднее;</li> <li>– умения и навыки решения практических заданий средние;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы среднее;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов среднее.</li> </ul>
	<b>неудовлетворительно</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– знание теоретического контролируемого материала по дисциплине ниже среднего;</li> <li>– умения и навыки решения практических заданий ниже среднего;</li> <li>– умение ясно, четко, логично и грамотно излагать собственные мысли, делать выводы ниже среднего;</li> <li>– владение навыками проведения лабораторного эксперимента и обработки полученных результатов ниже среднего.</li> </ul>

Программа составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 05.03.06 Экология и природопользование от «11» августа 2016 г. № 998

**для набора 2016 года:** и учебным планом ФГБОУ ВО «БрГУ» для очной формы обучения от «16» октября 2016 г. №684

**Программу составила:**

Варданян Маргарит Андриковна, доцент, канд.тех.наук, доцент

\_\_\_\_\_ (подпись)

Рабочая программа рассмотрена и утверждена на заседании кафедры ЭБЖиХ от «\_\_\_\_\_» декабря 2018 г., протокол №\_\_

Заведующий кафедрой ЭБЖиХ \_\_\_\_\_

М.Р. Ерофеева

**СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий выпускающей кафедрой ЭБЖиХ \_\_\_\_\_

М.Р. Ерофеева

Директор библиотеки \_\_\_\_\_

Т.Ф. Сотник

Рабочая программа одобрена методической комиссией ЕН факультета от «\_\_\_\_\_» декабря 2018 г., протокол №\_\_

Председатель методической комиссии ЕНФ \_\_\_\_\_

М.А. Варданян

**СОГЛАСОВАНО:**

Начальник учебно-методического управления \_\_\_\_\_

Г.П. Нежевец

Регистрационный № \_\_\_\_\_

(методический отдел)