



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

**по выполнению лабораторных работ
для студентов специализации 1-36 02 01 04**

**«Организация и управление
литейным производством»
дневной формы обучения**

Гомель 2006

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5я73
Ф50

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П.О. Сухого*

Автор-составитель: *Н. А. Дервоед, Т. И. Александрова, Л. А. Кенько,
А. М. Прищепов, В. П. Русов*

Рецензент: д-р техн. наук, проф. *А. С. Неверов*;
канд. техн. наук, доц. *Л. Е. Ровин*

Физическая химия : практ. пособие по выполнению лабораторных работ для студентов
Ф50 специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» днев.
формы обучения / авт.-сост.: Н. А. Дервоед [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. –
91 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место
на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа:
<http://gstu.local/lib>. – Загл. с титул. экрана.

Предлагаемое практическое пособие включает десять лабораторных работ, в которых пред-
ставлена методика и порядок выполнения лабораторных работ, сведения об используемых про-
цессах и приборах, рекомендован порядок составления отчетов.

Для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным произ-
водством» дневной формы обучения.

УДК 541.1(075.8)
ББК 24.5я73

© Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», 2006

ВВЕДЕНИЕ

Практическое пособие к лабораторным работам составлено в соответствии с учебной программой дисциплины «Физическая химия» для студентов специальности «Организация и управление литейным производством» по разделам: химическая термодинамика, химическая кинетика гомогенных и гетерогенных процессов, химическое равновесие, растворы и коллоидные системы, термодинамика поверхностных явлений и адсорбция.

Предлагаемое учебное пособие включает десять лабораторных работ, в которых представлена методика выполнения лабораторных работ, сведения об используемых процессах и приборах, рекомендован порядок выполнения лабораторных работ и составления отчетов.

В практическом пособии к каждой лабораторной работе приводится теоретическое введение, примеры решения типовых задач и контрольные вопросы по теме лабораторной работы.

В ряде лабораторных работ приводится 2-3 варианта выполнения работы, чтобы преподаватель мог использовать вариант, исходя из наличия лабораторного оборудования. В данном издании обращено внимание на размерность единиц, которые даны в системе международных единиц (СИ).

По сравнению с предыдущим практическим пособием к лабораторным работам по курсу «Физическая химия» в предлагаемое практическое пособие включены четыре новые лабораторные работы: «Дериватографический анализ веществ», «Определение молярной массы растворенного вещества и степени электролитической диссоциации криоскопическим методом», «Скорость химических реакций, химическое равновесие», «Получение коллоидных растворов и определение порога коагуляции золей».

Практическое пособие к лабораторным работам по курсу «Физическая химия» позволит студентам закрепить теоретический материал, приобрести навыки экспериментальной работы с приборами и реактивами, самостоятельно делать выводы из полученных опытных данных, предсказать ход процесса и его результат, что необходимо в научно-исследовательской работе и на производстве.

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА И СТЕПЕНИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Криоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества основан на втором законе Рауля, рассматривающем зависимость изменения температур замерзания и кипения растворов от концентрации растворенного вещества.

Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации растворов.

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{Э}} \cdot C_m \quad (1)$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K_{\text{К}} \cdot C_m \quad (1a)$$

где C_m – моляльная концентрация раствора;

$K_{\text{Э}}, K_{\text{К}}$ – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы;

$\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип. раствора}} - t_{\text{кип. растворителя}}$;

$\Delta t_{\text{крист.}} = t_{\text{крист. растворителя}} - t_{\text{крист. раствора}}$.

Температурой кипения жидкости называют температуру, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101,3 кПа температура кипения воды равна 100⁰С). Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры раствора для восстановления равновесия в системе пар-жидкость. Таким образом, раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Так как кристаллизация раствора связана с давлением насыщенного пара (жидкость кристаллизуется, если давление насыщенного пара над ней становится равным давлению насыщенного пара над твердой фазой), то раствор замерзает при более низкой температуре, чем растворитель.

В уравнениях I и Ia коэффициенты пропорциональности, называемые эбуллиоскопической ($K_{\text{Э}}$) и криоскопической ($K_{\text{К}}$) константами, показывают повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации для одномоляльных растворов. Величины $K_{\text{Э}}$ и $K_{\text{К}}$ не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель. Для воды $K_{\text{Э}} = 0,52^0$, $K_{\text{К}} = 1,86^0$. C_m – моляльная концентрация, которая показывает число молей растворенного вещества в 1 килограмме (1000 г) растворителя:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1},$$

где m_2 – масса растворенного вещества в растворе;
 m_1 – масса растворителя;
 M_2 – молярная масса растворенного вещества.

ПРИМЕР

Необходимо определить температуру кристаллизации сплава железа с 4,43 % углерода (ледебурита), если температура плавления железа 1812К, а теплота плавления – 15,2 кДж/моль.

Решение.

Все металлы и сплавы, применяемые в литейном производстве, являются **разбавленными** растворами. Даже металлы, полученные методом зонной плавки, содержат до $1 \cdot 10^{-6}$ % примесей и также являются растворами.

Понижение температуры кристаллизации сплава железа с 4,43% С рассчитываем согласно закону Рауля.

$$\Delta T_{kp} = \frac{RT_{kp}^2}{\Delta H_{kp}} \cdot N_c,$$

где T_{kp} – температура фазового перехода, К;
 N_c – молярная доля углерода в железе;
 ΔH_{kp} – теплота фазового перехода, кДж/моль;
 $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Определим молярную долю углерода в железе:

$$N_c = \frac{4,43}{\frac{4,43}{12} + \frac{95,57}{55,85}} = 0,1775$$

Понижение температуры кристаллизации сплава (ледебурита):

$$\Delta T_{kp} = \frac{8,314 \cdot 1812^2}{15200} \cdot 0,1775 = 319(K)$$

Следовательно, температура кристаллизации ледебурита:

$T_{kp} = 1812 - 319 = 1493$ К, что и согласуется с опытными данными (1425 К).

Для определения молярной массы гораздо чаще применяется криоскопический метод как более точный, так как криоскопическая константа больше эбуллиоскопической, кроме того при криоскопическом методе не происходит потери растворителя путем испарения

$$M = \frac{K_{kp} \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta t_{kp} \cdot m_1} \quad (2)$$

Законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. Свойства разбавленных растворов изменяются прямопропорционально числу растворенных частиц. Если растворенное вещество является электролитом и распадается (диссоциирует) в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому в растворах электролитов понижение

давления насыщенного пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения больше, чем в растворе неэлектролита с той же молярной концентрацией.

Для разбавленных растворов электролитов второй закон Рауля имеет вид:

$$\Delta t'_{\text{кип.}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot C_m \quad (3)$$

$$\Delta t'_{\text{крист.}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_m, \quad (3a)$$

где i – изотонический коэффициент.

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кип.}}}{\Delta t_{\text{кип.}}} = \frac{\Delta t'_{\text{крист.}}}{\Delta t_{\text{крист.}}}, \quad (4)$$

где $\Delta t'_{\text{кип.}}$ и $\Delta t'_{\text{крист.}}$ – повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора электролита.

Между изотоническим коэффициентом i и степенью диссоциации электролита α существует следующая связь:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad (5)$$

где n – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Для сильных электролитов вычисляемая степень диссоциации является «кажущейся», т.к. степень диссоциации сильных электролитов в разбавленных растворах равна 1 и казалось бы $i = n$, но в действительности $i < n$, так как между ионами в растворе существует электростатическое взаимодействие.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Ознакомиться с методикой определения молярной массы растворенного вещества. Определить молярные массы сахара и глюкозы.
2. Определить степень диссоциации раствора хлорида калия.

ОПЫТ № 1

Определение молярной массы растворенного вещества.

Для определения температуры замерзания растворителя и раствора применяют прибор, схема которого представлена на рис. 1.

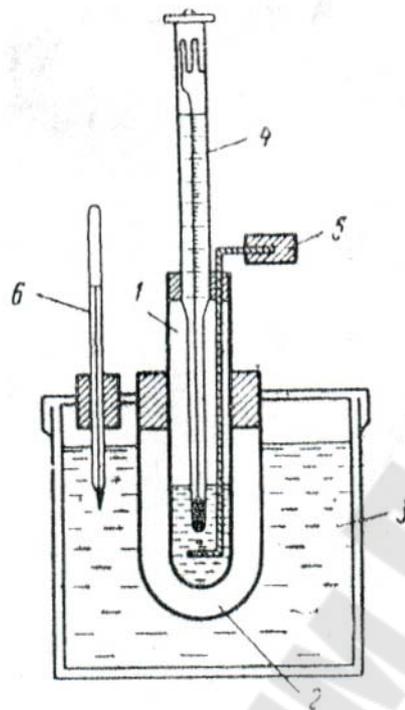


Рис. 1. Схема прибора для определения температуры замерзания раствора:

1. пробирка с исследуемым раствором;
2. внешняя пробирка (воздушная муфта);
3. сосуд с охлаждающей смесью;
4. термометр Бекмана;
5. мешалка;
6. термометр.

Ход работы

Ознакомиться с устройством термометра Бекмана.

В криоскопическом методе точность определения молярной массы зависит от точности измерения температуры. Измерение температуры должно производиться с точностью до тысячных долей градуса. Такие замеры температур осуществляются с помощью термометра Бекмана (рис. 2), который предназначен для измерения малых разностей температур. Термометр Бекмана отличается от обычного термометра тем, что его капилляр (3) в верхней своей части соединяется с дополнительным резервуаром для ртути (4). Наличие этого резервуара позволяет менять количество ртути в нижнем резервуаре (1) термометра и поэтому использовать его для измерения перепада температуры в широком диапазоне.

Шкала (2) термометра обычно разделена на 5...6 градусов, цена деления в 0,01 градуса, так что, пользуясь лупой, можно делать отсчеты с точностью до 0,002...0,003 градуса (на глаз).

Перед работой термометр должен быть настроен так, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра.

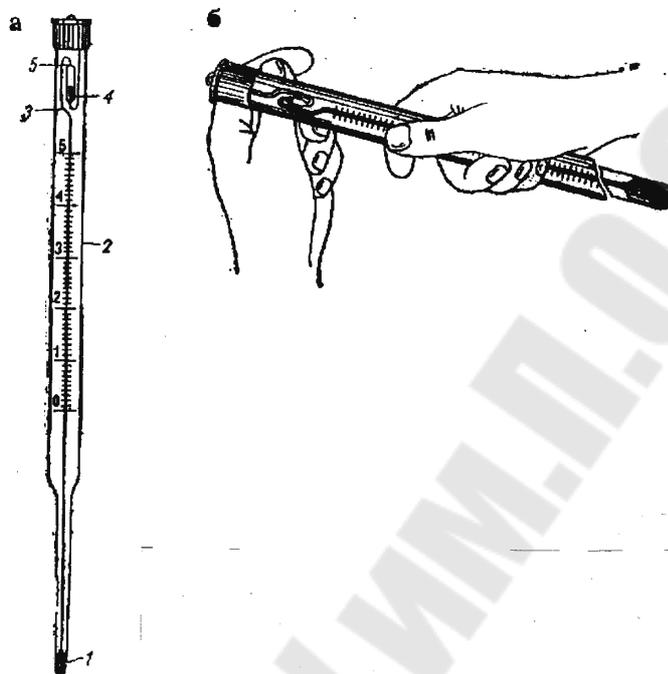


Рис. 2. Термометр Бекмана (а) и способ его настройки (б).

1. нижний резервуар термометра;
2. шкала;
3. капилляр;
4. верхний резервуар термометра;
5. место соединения капилляра с верхним резервуаром.

При криоскопических измерениях наивысшей измеряемой температурой является температура замерзания растворителя. Поэтому количество ртути в нижнем резервуаре термометра должно быть таким, чтобы при этой температуре уровень ртути в капилляре находился в верхней или средней части шкалы.

Настройку начинают с приготовления охлаждающей среды для настройки термометра. Для этого ~ 500 мл водопроводной воды охлаждают льдом в стакане до температуры на $2...3^{\circ}\text{C}$ выше температуры замерзания растворителя. Если растворителем служит вода, то температуру охлаждающей среды в стакане поддерживают $2...3^{\circ}\text{C}$. Температура воды в стакане контролируется при помощи обычного термометра.

Нагревая ртуть нижнего резервуара рукой или теплой водой так, чтобы она заполнила весь капилляр доверху, быстро переворачивают термометр верхним резервуаром вниз, добиваясь, чтобы ртуть нижнего и верхнего резервуара соединилась в капилляре.

После этого осторожно, чтобы не разорвать ртуть, термометр переворачивают в обычное вертикальное положение и погружают нижний резервуар в подготовленную охлажденную воду, где он должен медленно охлаждаться около 5 мин. (необходимо постоянно добавлять лед в воду, чтобы поддерживать температуру 2...3⁰С). По истечении 5 мин. ртуть обрывают, для этого термометр Бекмана берут правой рукой за среднюю часть и резко, но не сильно, ударяют верхней частью термометра по большому или указательному пальцу левой руки (рис. 2 (б)). Ртуть разрывается в точке (5) – месте соединения капилляра с верхним резервуаром.

Настройку термометра можно проверить, погрузив его в стакан с охлаждающей смесью, температура которой равна температуре замерзания растворителя. Иногда настройку необходимо повторять.

С термометром Бекмана следует обращаться осторожно. После настройки термометр нельзя класть горизонтально, встряхивать; его необходимо укрепить в вертикальном положении, а нижний резервуар должен быть помещен в стакан с мелкоизмельченным льдом, чтобы ртутный столбик не поднялся до верхнего резервуара от нагревания при комнатной температуре.

Взвесить на аналитических весах навески сахара и глюкозы:

- масса навески сахара – 3,42 г
- масса навески глюкозы – 1,8 г
- масса воды для приготовления раствора – 100 г.

Растворить взятые навески в воде.

Приготовить снежно-солевую (льдо-солевую) смесь для охлаждения раствора. Для этого смешать снег с поваренной солью в количествах, указанных преподавателем.

Определить температуру кристаллизации растворителя. Для этого в толстостенный сосуд поместить стакан, содержащий 100 мл дистиллированной воды. Для охлаждения стакана используют снежно-солевую смесь, для измерения температуры – термометр Бекмана. Схема прибора для определения температуры замерзания представлена на рисунке 1. Постоянно перемешивая раствор, следить за изменением температуры. Охлаждение раствора снежно-солевой смесью при данной схеме приводит к тому, что температура жидкости становится ниже температуры кристаллизации без ее замерзания (происходит переохлаждение жидкости). Дальнейшее охлаждение жидкости приводит не к понижению, а к небольшому повышению температуры, вызванному началом кристаллизации жидкости. Установившаяся постоянная температура после небольшого повышения является температурой кристаллизации.

Измерить температуру кристаллизации приготовленного раствора сахара.

Измерить температуру кристаллизации приготовленного раствора глюкозы.

Рассчитать $\Delta t_{\text{крист. (сахара)}}$ и $\Delta t_{\text{крист. (глюкозы)}}$ по формуле:

$$\Delta t_{\text{крист.}} = t_{\text{крист. (H}_2\text{O)}} - t_{\text{крист. (раствора)}}$$

Рассчитать молярные массы сахара и глюкозы на основании экспериментальных данных по формуле:

$$M_{(\text{вещества})} = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta t_{\text{крист.}} \cdot m_1},$$

где $K_k = 1,86^0$;

m_2 = масса растворенного вещества в растворе;

m_1 = масса растворителя в растворе.

Рассчитать теоретические значения молярных масс сахара и глюкозы на основе эмпирических формул веществ:

- эмпирическая формула сахара – $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

- эмпирическая формула глюкозы – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (η) ошибки эксперимента по формулам:

$$\Delta = | M_{(\text{эксп})} - M_{(\text{теорет})} |$$

$$\eta = \frac{\Delta \cdot 100\%}{M_{(\text{теорет})}}$$

Исходные данные и полученные результаты занести в таблицу:

Название вещества	Эмпирическая формула	Молярная масса вещества (теоретическое значение), г/моль	Масса навески вещества, г	Масса воды, г	Температура кристаллизации воды, $^{\circ}\text{C}$	Температура кристаллизации раствора, $^{\circ}\text{C}$	Δt кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$	Молярная масса вещества (экспериментальное значение), г/моль	Абсолютная ошибка (Δ), г/моль	Относительная ошибка, % (η)
Сахар										
Глюкоза										

ОПЫТ № 2

Определение степени электролитической диссоциации раствора электролита.

Для определения степени электролитической диссоциации раствора электролита служит тот же прибор, что и в опыте № 1.

Ход работы:

- Настроить термометр Бекмана, как описано в опыте № 1.
- Взвесить на аналитических весах навеску хлорида калия KCl в количестве 0,746 грамма. Масса воды для приготовления раствора – 100 г.
- Растворить навеску KCl в воде. Приготовить снежно-солевую (льдо-солевую) смесь для охлаждения раствора.
- Определить температуру кристаллизации растворителя.
- Измерить температуру кристаллизации приготовленного раствора KCl.
- Рассчитать понижение температуры замерзания раствора электролита (KCl) $\Delta t'_{\text{крист.}} = t_{\text{крист. (H}_2\text{O)}} - t_{\text{крист. раствора KCl}}$.
- Рассчитать, какое было бы понижение температуры замерзания этого раствора той же концентрации, если бы KCl не был электролитом

$$\Delta t_{\text{крист.}} = \frac{K_K \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1},$$

где m_2 – масса KCl г;

m_1 – масса растворителя (H₂O), г ;

M_2 – молярная масса KCl, (г/моль).

- Рассчитать изотонический коэффициент i

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{крист.}}}{\Delta t_{\text{крист.}}}$$

- Рассчитать степень диссоциации KCl в водном растворе

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

где $n = 2$ – число ионов, на которое диссоциирует молекула электролита



Исходные данные и полученные результаты занести в таблицу:

Название вещества	Формула вещества	Молярная масса, г/моль	Масса (навеска) вещества, г	Масса воды, г	Температура кристаллизации воды, °С	Температура кристаллизации раствора, °С	$\Delta t_{\text{крист. раствора}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t'_{\text{крист. раствора}}, ^\circ\text{C}$	Изотонический коэффициент, i	Степень диссоциации, α

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте закон Рауля.
2. Что означает температура кипения и температура замерзания жидкости?
3. Каков физический смысл эбуллиоскопической и криоскопической констант?
4. Запишите формулу для расчета молярной массы вещества.
5. При каких условиях происходит кипение и кристаллизация жидкостей?
6. Запишите математическое выражение закона Рауля для растворов электролитов.
7. Каков физический смысл коэффициента i ?
8. Запишите формулу для расчета степени диссоциации электролита.
9. Почему степень диссоциации разбавленных растворов сильных электролитов называют «кажущаяся»?

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раздел физической химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов, называется термохимией.

Основным законом, описывающим термохимические процессы, является первое начало термодинамики:

- приращение внутренней энергии какой-либо системы ΔU равно количеству сообщаемой системе теплоты Q за вычетом работы A , совершаемой системой.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - A, \quad (1)$$

где U_1 и U_2 – значения внутренней энергии системы соответственно в начальном и конечном состояниях; Q – количество теплоты, поглощенное системой при переходе из начального состояния в конечное; A – работа, совершаемая системой.

Под внутренней энергией (U) понимают ту энергию, которая в скрытом виде заключена в каждом теле. Она обусловлена различными формами движения всех составляющих тело частиц и межчастичным взаимодействием. Например, для молекул газа она будет складываться из энергии их поступательного и вращательного движения, энергии внутреннего вращения и колебательного движения атомов и атомных групп, энергии химических связей, энергии движения электронов и их связи с ядром, а также энергии сил Ван-дер-Ваальса. К внутренней энергии относится и ядерная энергия, однако она в химических взаимодействиях не участвует, поскольку ядра атомов при этом не испытывают превращений. Внутренней энергией не является кинетическая энергия тела в целом и потенциальная энергия его положения.

Единицами измерения внутренней энергии являются килоджоуль (кДж) или внесистемная единица килокалория (ккал), которые относятся обычно к 1 моль вещества.

Абсолютное значение внутренней энергии вещества определить невозможно, поэтому о состоянии системы судят по изменению внутренней энергии (ΔU). Внутренняя энергия является функцией состояния $U = f(p, V, T)$, имеющей тот смысл, что уровень внутренней энергии какого-либо конечного состояния один и тот же и не зависит от пути, которым это состояние достигнуто от определенного начального состояния.

Выражение (1) часто записывается в виде:

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

поэтому первый закон термодинамики формулируется следующим образом: – теплота, поглощенная системой, расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение системой работы.

Во многих случаях единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления.

Тогда

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (3)$$

где V_1 и V_2 – соответственно объем системы в начальном и конечном состояниях.

Если процесс протекает при постоянном объеме (изохорный), то в этом случае отсутствует работа против сил внешнего давления ($A = 0$, т.к. $dV = 0$) и согласно первому закону термодинамики

$$Q_V = \Delta U \quad (4)$$

Величина Q_V называется тепловым эффектом реакции при постоянном объеме.

Таким образом, тепловой эффект при постоянном объеме равен приращению внутренней энергии системы.

В случае изобарного процесса ($p = const$) уравнение (3) можно записать в виде:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1) \quad \text{или}$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

где Q_p – тепловой эффект реакции при постоянном давлении; p – давление, при котором совершается процесс.

Вводя обозначение $U + pV = H$, получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5)$$

Функция H носит название энтальпии. Из уравнения (5) следует, что тепловой эффект изобарного процесса равен приращению энтальпии системы.

Физический смысл энтальпии можно представить следующим образом. Если нагревать газ при постоянном давлении, он будет расширяться для сохранения постоянства давления. На расширение газа расходуется часть поглощенной им теплоты, поэтому изменение энтальпии включает в себя изменение внутренней энергии и то количество теплоты, которое расходуется на расширение системы:

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V \quad (6)$$

В связи с этим энтальпию часто называют энергией расширенной системы.

Энтальпия (как и внутренняя энергия) является функцией состояния системы ($H = f(p, V, T)$), поэтому изменение энтальпии определяется только

начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода (5).

Энтальпия измеряется в тех же единицах, что и внутренняя энергия, т.е. в кДж или ккал, отнесенных обычно к 1 моллю вещества.

Абсолютное значение энтальпии не может быть определено, т.к. оно включает в себя абсолютное значение внутренней энергии. На основе экспериментальных данных определяется лишь изменение энтальпии в процессе (ΔH), равное разности ($H_2 - H_1$). Изменение внутренней энергии ΔU и изменение энтальпии ΔH измеряются при calorиметрических определениях: в calorиметре с постоянным объемом количество выделившейся теплоты есть мера уменьшения внутренней энергии, а в calorиметре при постоянном давлении – мера уменьшения энтальпии; количество же поглощенной теплоты есть мера приращения внутренней энергии (при $V=const$) или энтальпии (при $p=const$).

Для процесса, сопровождающегося выделением теплоты (экзотермического процесса), $Q_p(\Delta H)$ и $Q_v(\Delta U)$ считаются отрицательными, т.к. реакция приводит к уменьшению энтальпии и внутренней энергии системы:

$$Q_p(\Delta H) < 0, \quad H_2 - H_1 < 0, \quad \text{т.к.} \quad H_2 < H_1 \quad \text{или} \\ Q_v(\Delta U) < 0, \quad U_2 - U_1 < 0, \quad \text{т.к.} \quad U_2 < U_1$$

Для эндотермического процесса, который сопровождается поглощением теплоты, тепловой эффект считается положительным, т.к. в результате процесса энтальпия и внутренняя энергия системы увеличиваются.

$$Q_p(\Delta H) > 0, \quad H_2 - H_1 > 0, \quad \text{т.к.} \quad H_2 > H_1 \quad \text{или} \\ Q_v(\Delta U) > 0, \quad U_2 - U_1 > 0, \quad \text{т.к.} \quad U_2 > U_1$$

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути протекания реакции и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием начальных и конечных веществ. Это положение является одной из формулировок закона Г.И. Гесса.

Закон Гесса удобно иллюстрировать графически термохимическими схемами (рис.1.) Например, оксид углерода (IV) можно получить при сжигании графита (C) двумя путями. При полном сгорании графита образуется оксид углерода (IV), но можно графит сначала сжечь до оксида углерода (II), а затем оксид углерода (II) окислить до оксида углерода (IV). Оба пути имеют одинаковые начальные (графит и кислород) и конечное (оксид углерода IV) состояния.

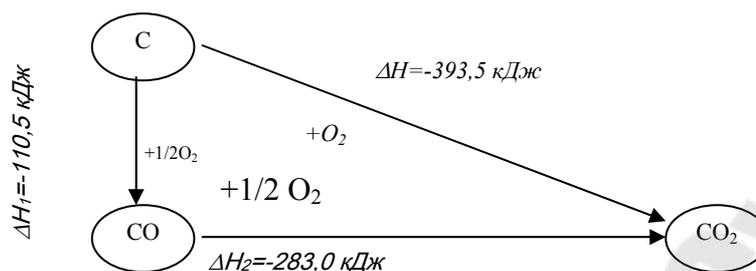


Рис. 1

Согласно закону Гесса: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$
действительно: $-393,5 \text{ кДж} = (-110,5 \text{ кДж}) + (-283,0) \text{ кДж}$.

Тепловые эффекты изобарного и изохорного процессов не равны между собой, т.к. согласно уравнению (6): $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

Аналогично $Q_p = Q_V + p\Delta V$ (7)

Используя уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = nRT$, можно заменить произведение $p\Delta V$ равным ему произведением ΔnRT , тогда получим:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (8)$$

Аналогично $Q_p = Q_V + \Delta nRT$, (9)

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ, происходящее в результате химической реакции. $\Delta n = n_2 - n_1$,

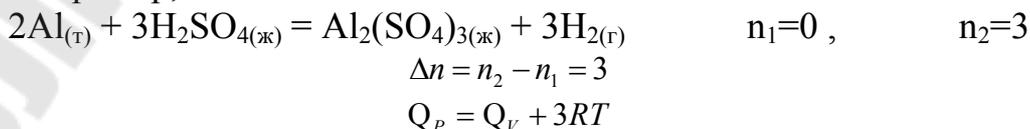
где n_2 – число молей газообразных продуктов реакции, а n_1 – число молей газообразных исходных веществ.

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса (Q_p или ΔH) отличается от теплового эффекта изохорного процесса (Q_V или ΔU) на величину работы расширения, которая совершается за счет изменения числа молей газообразных веществ, происходящего во время реакции.

Полученные соотношения (8 и 9) между тепловыми эффектами приводят к следующим выводам:

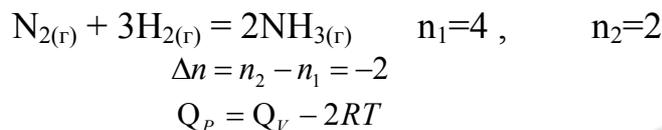
1. Если при химической реакции происходит увеличение числа молей газообразных продуктов, то $Q_p > Q_V$ ($\Delta H > \Delta U$).

Например,



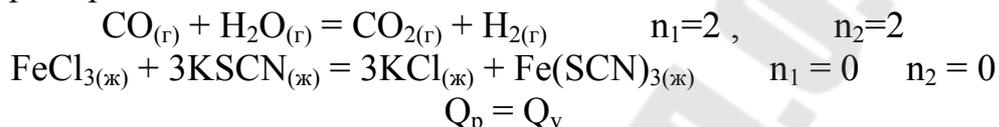
2. Если при химической реакции происходит уменьшение числа молей газообразных веществ, то $Q_p < Q_v$ ($\Delta H < \Delta U$)

Например:



3. Если же при химической реакции не происходит изменения числа молей газообразных веществ ($\Delta n = 0$), то $Q_p = Q_v$; ($\Delta H = \Delta U$).

Например:

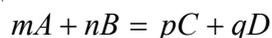


Из закона Гесса вытекает несколько следствий. Два важнейших из них позволяют определять тепловые эффекты любых химических реакций через энтальпии (теплоты) образования и энтальпии (теплоты) сгорания.

Под энтальпией (теплотой) образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при постоянном давлении и температуре. Энтальпию образования чаще всего определяют при стандартных условиях: $T = 298\text{K}$ (25°C) и $P = 1\text{атм}$ (101325Па), в этом случае она называется стандартной энтальпией образования ΔH_{298}° или ΔH^0 (надстрочный знак 0 указывает стандартное давление, знак 298 – температуру). Стандартные энтальпии образования простых веществ (O_2 , H_2 , N_2 , $\text{Ca}\dots$) условно принимаются равными нулю. Стандартные энтальпии образования химических соединений приведены в справочной литературе.

По величинам энтальпии образования веществ можно определить тепловые эффекты химических реакций при стандартных условиях, т.к. согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий образования конечных и суммой энтальпий образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для химической реакции:



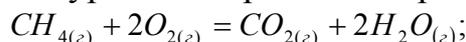
Тепловой эффект реакции (ΔH) запишется:

$$\Delta H = (p\Delta H_C^\circ + q\Delta H_D^\circ) - (m\Delta H_A^\circ + n\Delta H_B^\circ),$$

где ΔH_C° , ΔH_D° , ΔH_A° , ΔH_B° – теплоты (энтальпии) образования химических соединений, p , q , m , n – стехиометрические коэффициенты.

ПРИМЕР № 1. Определить тепловой эффект реакции горения метана.

Решение: Составим уравнение реакции горения:



Возьмем из справочника значения энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$\begin{aligned} \Delta H_{CH_{4(g)}}^\circ &= -74,4 \text{ кДж / моль} & \Delta H_{O_{2(g)}}^\circ &= 0, \\ \Delta H_{CO_{2(g)}}^\circ &= -393,5 \text{ кДж / моль} & \Delta H_{H_2O_{(g)}}^\circ &= -241,8 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции равен:

$$\Delta H = (2\Delta H_{H_2O_{(g)}}^\circ + \Delta H_{CO_{2(g)}}^\circ) - (\Delta H_{CH_{4(g)}}^\circ + \Delta H_{O_{2(g)}}^\circ) = 2(-241,8) + (-393,5) - (-74,8) = -802,3 \text{ (кДж)}$$

Реакция горения 1 моля метана сопровождается выделением 802,3 кДж теплоты.

Некоторые соединения не удастся получить из простых веществ, поэтому нельзя измерить их энтальпию образования. В этих случаях пользуются значениями энтальпий сгорания.

Энтальпией сгорания называется тепловой эффект реакции сгорания одного моля данного вещества при данных условиях (p и T). Энтальпии сгорания, отнесенные к стандартным условиям, сведены в таблицы.

С помощью второго следствия из закона Гесса, зная энтальпии сгорания веществ, можно определить тепловой эффект реакции, т.к. тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий сгорания исходных и суммой энтальпий сгорания конечных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для реакции $mA + nB = pC + qD$

тепловой эффект реакции (ΔH) равен:

$$\Delta H = (m\Delta H_{сгор.A}^\circ + n\Delta H_{сгор.B}^\circ) - (p\Delta H_{сгор.C}^\circ + q\Delta H_{сгор.D}^\circ),$$

где $\Delta H_{сгор.A}^\circ$, $\Delta H_{сгор.B}^\circ$, $\Delta H_{сгор.C}^\circ$, $\Delta H_{сгор.D}^\circ$ – стандартные теплоты сгорания веществ;

m , n , p , q – стехиометрические коэффициенты.

Закон Гесса и его следствия служат основой для всех термодинамических расчетов. При этом необходимо, чтобы все энтальпии образования или сгорания относились к одинаковым условиям – изобарным или изохорным.

В термодинамических таблицах приводятся значения ΔH образования или сгорания при стандартных условиях, т.е. для изобарно-изотермического процесса. Для перехода от $\Delta H(Q_p)$ к $\Delta U(Q_V)$ необходимо пользоваться уравнениями (8 и 9).

С помощью закона Гесса можно рассчитать также тепловые эффекты, которыми сопровождаются агрегатные и полиморфные превращения веществ, процессы образования и разбавления растворов.

Растворение – это сложный физико-химический процесс. При растворении твердого вещества происходит разрушение кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) растворенного вещества по всему объему растворителя, что связано с определенной затратой энергии ($\Delta H_1 > 0$) – эндотермический процесс. С другой стороны, при растворении происходит сольватация, т.е. химическое взаимодействие растворяемого вещества и растворителя, сопровождающееся выделением энергии – процесс экзотермический ($\Delta H_2 < 0$). (В частном случае, если растворителем является вода, процесс химического взаимодействия воды и растворяемого вещества называется гидратацией).

Например, химическое взаимодействие CuSO_4 с водой сопровождается выделением теплоты гидратации (ΔH_2):



Теплотой гидратации называется количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ΔH зависит от соотношения ΔH_1 и ΔH_2 и может быть как положительным, так и отрицательным.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Обычно определяют интегральную теплоту растворения - тепловой эффект, полученный при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя (концентрация C_0 приближается к нулю), называемый первой интегральной теплотой растворения ΔH . Практически для получения первой интегральной теплоты растворения достаточно взять 400 молей растворителя на 1 моль растворяемой соли, т.к. при дальнейшем разбавлении растворов ΔH не меняется. Значения интегральных теплот растворения приводятся в справочниках.

ПРИМЕР № 2. Определить тепловой эффект разбавления 30,8 %-ного водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

Решение: В справочнике находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях H_2O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

30,8 / 40 моль NaOH растворено в 69,2 / 18 моль H_2O

1 моль NaOH растворен в x_1 моль H_2O

$$X_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18,0 \cdot 30,08} = 5 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль } NaOH$$

Аналогично

0,442 / 40 моль NaOH растворено в 99,558 / 18 моль H₂O

1 моль NaOH растворен в x₂ моль H₂O

$$X_2 = \frac{99,558 \cdot 40}{18 \cdot 0,442} = 500 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль } NaOH$$

Интегральные теплоты растворения NaOH для начальной и конечной концентраций растворов находим в том же справочнике:

Число молей H ₂ O на 1 моль NaOH	5	500
ΔH_m^0 , кДж	- 37,76	- 42,36

$$\Delta H_{разб}^0 = - 42,36 - (- 37,76) = - 4,6 \text{ кДж/моль}$$

Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

Основываясь на законе Гесса, можно вычислить теплоту гидратации соли, произведя измерение теплот растворения безводной соли и ее кристаллогидрата. При этом необходимо учесть, что полученные растворы должны иметь одинаковую концентрацию.

Для расчета теплоты гидратации соли используется закон Гесса, который можно проиллюстрировать схемой:

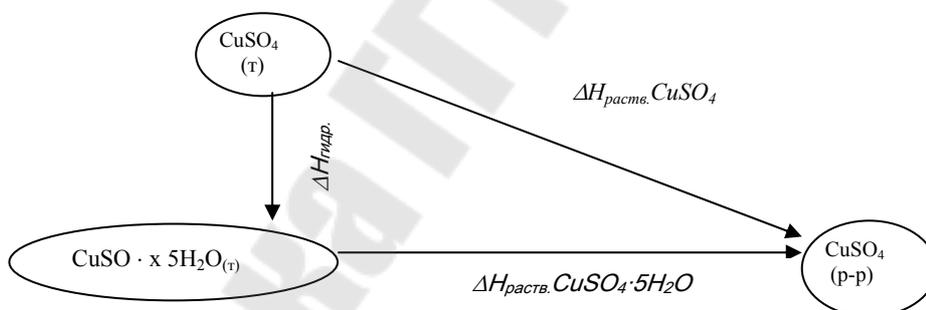


Рис. 2

$$\Delta H_{раств. CuSO_4} = \Delta H_{гидр.} + \Delta H_{раств. CuSO_4 \cdot 5H_2O}$$

откуда

$$\Delta H_{гидр.} = \Delta H_{раств. CuSO_4} - \Delta H_{раств. CuSO_4 \cdot 5H_2O} \quad (11)$$

Для любого теплового эффекта гидратации соли имеем:

$$\Delta H_{гидр.} = \Delta H_{раств. соли} - \Delta H_{раств. кристаллогидрата} \quad (12)$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

1. Определить константу калориметра.
2. Определить теплоты растворения а) безводной соли; б) ее кристаллогидрата и на основе полученных данных вычислить теплоту гидратации соли.

Калориметрическая установка

Для термохимических измерений пользуются упрощенным калориметром, схема которого представлена на рисунке 3. Прибор состоит из батарейного стакана 1 (изотермическая оболочка), в крышку которого вставлен химический стакан (емкостью 500 мл) – внутренний сосуд 2. В крышке внутреннего сосуда сделаны отверстия для термометра 3, мешалки 4, пробирки с резиновым кольцом 5.

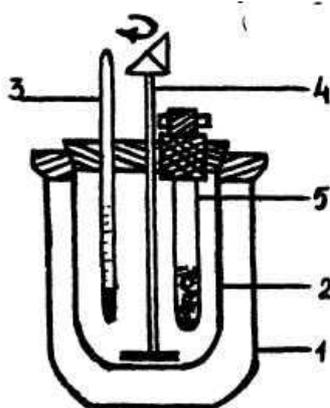


Рис. 3

Перемешивание раствора производят с помощью ручной или механической мешалки. В правильно собранном приборе мешалка при вращении не должна задевать частей калориметра, поэтому перед включением механической мешалки необходимо повернуть ее несколько раз рукой и убедиться в свободном ее вращении.

На протяжении всего калориметрического опыта скорость вращения мешалки должна быть постоянной.

ОПЫТ № 1. Определение константы калориметра.

Для определения константы калориметра (K) собирают калориметр по рис.3. Во внутренний сосуд 2 наливают мерным цилиндром 250 мл дистиллированной воды.

В чистую сухую пробирку 5 насыпают плотным слоем высотой 4-5 см ($\approx 0,05$ моля) тщательно измельченную и просушенную соль (указывается преподавателем). Пробирку закрывают резиновой пробкой и взвешивают на техно-химических весах с точностью до 0,01 г. Результаты взвешивания заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Навески солей, взятые для растворения

Масса, г	Соль		
	для определения константы калориметра	безводная	кристаллогидрат

Пробирку 5 помещают в крышку калориметра так, чтобы ее нижняя часть находилась в воде, и приступают к калориметрическому опыту. Калориметрический опыт делят на три периода:

1. Предварительный период, продолжающийся 5 минут.
2. Главный период – время протекания изучаемого процесса, т.е. период, в течение которого будет растворяться соль.
3. Заключительный период, продолжающийся 5 минут.

Предварительный период. Начинают перемешивать воду мешалкой и записывают показания термометра через каждую минуту в течение 5 минут. Результаты калориметрических наблюдений записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты калориметрических опытов

Период калориметрического опыта	Время от начала опыта, мин	Изменение температуры в $^{\circ}\text{C}$ при растворении в воде соли		
		для определения константы калориметра	безводной	кристаллогидрата
Предварительный период (5 мин)	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
Главный период (время растворения соли)	6			
	6,5			
	7			
	7,5			
8				
Заключительный период (5 мин)				

Главный период. Вынимают пробирку 5 (руками ее можно брать только за резиновое кольцо), открывают и быстро высыпают соль в воду через отверстие в крышке калориметра, которое затем закрывают заранее

подобранной пробкой. Фиксируют изменение температуры через полминуты до тех пор, пока вся соль не растворится.

Пустую пробирку закрывают пробкой. По окончании опыта ее вытирают снаружи досуха и взвешивают на технхимических весах для точного определения навески растворенной соли.

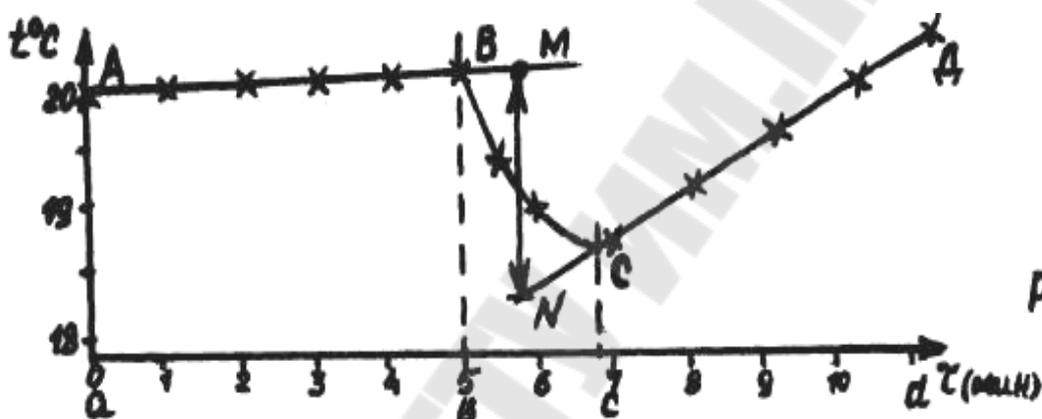
Заключительный период. После полного растворения соли производят отсчет температуры через минуту еще в течение 5 минут.

На основании полученных данных на миллиметровой бумаге строят график зависимости $t = f(\tau)$ (рис.4.) для определения Δt .

Условный масштаб для построения графика:

ось абсцисс 1 см = 2 мин;

ось ординат 1 см = 0,5 °С.



На рис. 4 отрезок **АВ** показывает изменение температуры предварительного периода (**ab**), **ВС** - главного (**bc**) и **СД** – заключительного (**cd**).

Чтобы определить Δt , главный период опыта (отрезок **bc**) делят на две части и через середину восстанавливают перпендикуляр. Кривые **АВ** и **СД** продолжают до пересечения с этим перпендикуляром. Расстояние между полученными точками **МN** соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте.

Значение Δt используется для расчета константы калориметра **К** и определения теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата.

Постоянная калориметра К.

Уравнение теплового баланса калориметрического опыта можно записать в виде:

$$\Delta H = K \cdot \Delta t, \quad (13)$$

где ΔH – тепловой эффект процесса растворения, протекающего в калориметре; Δt – изменение температуры в опыте; **К** – постоянная калориметра.

По физическому смыслу **К** представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания всех частей калориметра на 1°С, или сумму теплоемкостей C_i всех частей калориметра, участвующих в теплообмене:

$$K = \sum m_i c_i \quad (14)$$

Величина **K** постоянна только для данного калориметра и данного количества воды.

Как следует из уравнения (13), для расчета константы калориметра необходимо знать теплоту растворения 1 моля соли и опытным путем найти Δt .

$$\Delta H \text{ определяется по уравнению: } \Delta H = \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} \cdot \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}}}, \quad (15)$$

где $\Delta H_{\text{раств.}}^{\circ}$ – табличное значение теплоты растворения соли, взятое из справочника, (кДж/моль); $m_{\text{соли}}$ – навеска соли; (г), $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли, (г/моль).

Выражение (15) вытекает из пропорции:

$$\begin{array}{r} \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} \quad - \quad M_{\text{соли}} \\ \Delta H \quad \quad - \quad m_{\text{соли}} \end{array}$$

Используя соотношения (13) и (15), получаем значение константы калориметра:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} \cdot m_{\text{соли}}}{\Delta t \cdot M_{\text{соли}}} \quad (16)$$

Зная константу калориметра, с помощью выражения (16) можно рассчитать теплоту растворения любой соли, т.е. решить обратную задачу:

$$\Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}}} \quad (17)$$

ОПЫТ № 2. Определение теплоты растворения безводной соли.

Во внутренний сосуд 2 наливают мерным цилиндром 250 мл дистиллированной воды.

В чистую сухую пробирку насыпают слой (3-4 см) заданной безводной соли. Пробирку быстро закрывают пробкой и взвешивают. Результаты взвешивания заносят в таблицу.

Затем пробирку 5 с солью помещают в крышку внутреннего сосуда калориметра, куда предварительно налито 250 мл дистиллированной воды, и записывают в таблицу 1 изменения температуры в течение 5 минут.

Вынимают пробирку 5 (руками ее можно брать только за резиновое кольцо), открывают пробирку и высыпают соль в воду через отверстие в крышке калориметра, которое быстро закрывают заранее подобранной пробкой.

Фиксируют изменение температуры через полминуты до тех пор, пока вся соль не растворится.

После полного растворения соли производят отсчет температуры еще в течение 5 минут.

По окончании опыта пробирку вытирают досуха, взвешивают и по разности масс определяют навеску соли.

На основании полученных данных строят на миллиметровой бумаге график зависимости $t = f(\tau)$ для определения Δt .

Расчет $\Delta H_{\text{раств.}}^0$ ведут по формуле (17).

ОПЫТ № 3. Определение теплоты растворения кристаллогидрата.

Прежде чем приступить к опыту, рассчитывают, какие количества кристаллогидрата и воды необходимо взять, чтобы массовый процент раствора был такой же, что и в опыте № 2. Например, если в опыте № 2 было взято 4 г безводной соли (CuSO_4), определяют, в какой массе кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ будет содержаться 4 г безводной соли, пользуясь соотношениями молярных масс солей:

$$1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250 \text{ г}$$

$$1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 = 160 \text{ г}$$

$$250 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 160 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

$$X \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 4 \text{ г } \text{CuSO}_4 \quad X = \frac{250 \cdot 4}{160} = 6,25 \text{ (г)}$$

Кристаллогидрат тщательно растирают в ступке в порошок. Взвешивают на техно-химических весах чистую сухую пробирку 5 и помещают в нее рассчитанную навеску кристаллогидрата.

Воды для растворения кристаллогидрата необходимо взять меньше, учитывая массу воды, которая содержится в нем:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{кристаллогидрата}} - m_{\text{безводной соли}} = 6,25 - 4 = 2,25 \approx V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (мл)}$$

Для этого в цилиндр наливают 250 мл воды и пипеткой отбирают объем воды (2,25 мл), содержащийся в кристаллогидрате. Воду выливают во внутренний сосуд, погружают в нее пробирку 5 и приступают к калориметрическим измерениям аналогично опыту № 2.

Результаты опытов заносят в таблицы 1 и 2. Тепловой эффект растворения соли находят по формуле (17).

Расчет теплоты гидратации соли проводят по уравнению (12).

Таблица 3

Соли, рекомендуемые для определения теплоты гидратации и постоянной калориметра

Определение K	Определение теплоты гидратации
KCl	Na_2CO_3
NaNO_3	ZnSO_4
NH_4NO_3	MgSO_4
NaCl	CuSO_4

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте первое начало термодинамики и напишите его математическое выражение.
2. Что такое тепловой эффект химической реакции?
3. Приведите формулировку закона Гесса. Проиллюстрируйте закон конкретным примером.
4. Что понимают под стандартной теплотой сгорания? Теплотой образования?
5. Приведите формулировки следствий из закона Гесса. Пользуясь справочником, рассчитайте тепловой эффект реакции:
$$4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$$
при стандартных условиях.

Лабораторная работа № 3

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Скорость химических реакций

Раздел химии, изучающий скорость химических реакций и их механизм, называется химической кинетикой.

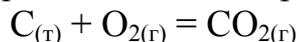
Практическое значение химической кинетики очевидно, ибо только зная законы кинетики и механизм реакций, можно управлять химическими процессами. От скорости химической реакции зависит выход продуктов, т.е. производительность труда и аппаратуры. В химической кинетике все реакции классифицируют по следующим признакам:

- по типу механизма: необратимые, обратимые, последовательные (консекутивные), параллельные;
- по условиям проведения: изотермические (при постоянной температуре), неизотермические (программно-регулируемые), адиабатические (тепло не отдается и не поглощается), неадиабатические, при постоянном объеме (изохорные), при постоянном давлении (изобарные);
- в зависимости от применения катализатора: каталитические, некаталитические;
- по фазовому состоянию реагентов системы: гомогенные, гетерогенные.

Гомогенные реакции протекают во всем объеме, например, реакции между растворенными веществами или газами:



Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз:



Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Системы, состоящие только из одной фазы, называются гомогенными, а содержащие две и более фаз – гетерогенными.

Скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции вещества в единицу времени.

В химической кинетике концентрацию обычно выражают в моль/л, время – в минутах (реже в секундах).

Различают среднюю и истинную скорости реакции. Если в момент времени τ_1 концентрация реагирующего вещества была C_1 , а в последующий момент времени τ_2 оказалась равной C_2 , то отношение:

$$V_{cp.} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right]$$

выражает среднюю скорость реакции за время $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$.

Скорость – величина положительная, поэтому перед дробью, выражающей уменьшение концентрации, ставят знак «минус».

Истинная скорость реакции в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации по времени:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}$$

Скорость гетерогенной реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз:

$$V = \pm \frac{\Delta C}{S \cdot \Delta \tau},$$

где S – площадь поверхности раздела фаз, м^2 .

Основными факторами, определяющими скорость химических реакций, являются:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация;
- температура;
- давление (для реакций с участием газа);
- присутствие катализатора и др.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – законом действующих масс, открытым норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге (1867 г.):

- скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, в реакции $mA + nB \rightarrow pC$, уравнение для определения скорости реакции примет вид: $V = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n$,

где K – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции (численно равен скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ 1 моль/л); « K » называют еще удельной скоростью.

Например, для реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$

$$V = K \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$$

Применяя закон действующих масс к гетерогенным химическим реакциям, необходимо иметь в виду, что концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, как правило, постоянны и включаются в константу скорости.

Например, для реакции: $C_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$

$$V = K \cdot C_{O_2} \cdot D \cdot S,$$

где D – коэффициент диффузии (учитывает скорость подвода кислорода в зону реакции);

S – площадь поверхности раздела фаз, m^2 .

Зависимость скорости реакции от температуры определяется приближенным правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым при неизменной концентрации при повышении температуры на каждые 10^0 скорость большинства химических реакций увеличивается в 2...4 раза. Математически

эта зависимость выражается соотношением:
$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_2} и V_{t_1} – скорости реакции соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах;

γ – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10^0 :

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t},$$

где K_t и K_{t+10} – константы скорости реакции соответственно при температуре t и $t+10$.

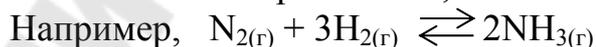
В химической практике удобнее пользоваться продолжительностью (временем) реакции (τ):
$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Так, скорость кристаллизации металла при изготовлении отливок в песчано-глинистых формах измеряется секундами, скорость высокотемпературной коррозии отливки в форме – минутами, а скорость гелеобразования гидролизованного раствора ($pH < 7$) этилсиликата – часами.

Правило Вант-Гоффа приближенное и может применяться к реакциям, протекающим при температурах от 0 до 300^0C и в небольшом температурном интервале. Более точная зависимость скорости химической реакции (константы скорости) от температуры экспериментально установлена шведским физико-химиком Аррениусом (см. стр. 38).

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Реакции, протекающие при определенных условиях в двух взаимно противоположных направлениях, называются обратимыми.

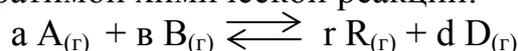


В обратимых реакциях одновременно с уменьшением скорости прямой реакции растет скорость обратной (вследствие накопления продуктов реакции). Когда обе скорости становятся одинаковыми ($V_{пр.} = V_{обр.}$), устанавливается подвижное химическое равновесие. Химическое равновесие – равновесие динамическое: в данных условиях непрерывно протекают две

противоположно направленные реакции, концентрации реагирующих веществ остаются неизменными.

В условиях химического равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными концентрациями веществ (с). Термодинамическим условием химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса химической реакции, т.е. $\Delta G=0$. В литейных и металлургических производствах многие процессы протекают в газовой среде, где концентрацию веществ удобнее выражать через парциальные давления (P).

Например, в обратимой химической реакции:



скорости прямой (V_1) и обратной (V_2) реакций равны:

$$V_1 = K_1 P_A^a \cdot P_B^b$$

$$V_2 = K_2 P_R^r \cdot P_D^d,$$

При химическом равновесии $V_1 = V_2$ или

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{P_R^r \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b},$$

где P – равновесное парциальное давление газа;

r, d, a, b – стехиометрические коэффициенты.

Поскольку K_1 и K_2 при данной температуре постоянны, то будет постоянным и их соотношение. Обозначив его через K_p , получим:

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_R^r \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Постоянная K_p называется константой химического равновесия. Константа химического равновесия может быть выражена через концентрации компонентов, например, молярные доли (N):

$$K_c = \frac{N_D^d \cdot N_R^r}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

Численно K_c совпадает с K_p только для реакций, происходящих без изменения числа газообразных молекул, в остальных случаях:

$$K_p = K_c [RT]^{\Delta n},$$

где $\Delta n = r + d - a - b$

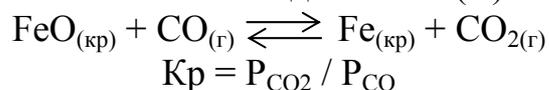
Это уравнение может быть использовано и для реакций в разбавленных растворах. Для растворов высоких концентраций вместо концентраций компонентов следует пользоваться их активностями (a), определяя константу равновесия K_a по уравнению:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Указанные способы выражения констант равновесия применимы как для систем, находящихся при постоянном давлении и температуре, так и для систем, находящихся при постоянном объеме и температуре.

Константа равновесия для реакций, в которых кроме газообразных веществ участвуют жидкие или твердые вещества, определяется через парциальные давления газовых компонентов реакции.

Так, в реакции восстановления оксида железа (II):



т.е. равновесие достигается при определенном (постоянном для данной температуры) отношении парциальных давлений оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) независимо от абсолютных и относительных количеств Fe и FeO.

Зависимость K_p от температуры выражается уравнением для изобарно-изотермического процесса: $\ln K_p = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$

Если принять ΔH^0 и ΔS^0 независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет выражать изобару равновесия Вант-Гоффа:

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

Уравнение изобары равновесия позволяет предвидеть и оценить зависимость K_p от температуры.

Если $\Delta H > 0$, т.е. тепловой эффект реакции положителен (реакция эндотермическая), то температурный коэффициент константы равновесия так же положителен:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$$

Таким образом, с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается и равновесие сдвигается вправо.

Если $\Delta H < 0$, то
$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$$

и равновесие экзотермической реакции с ростом температуры сдвигается в сторону исходных веществ.

Если $\Delta H = 0$, то константа равновесия K_p не зависит от температуры. Эти же выводы получаются из принципа смещения равновесия Ле Шателье-Брауна.

Знание величины константы равновесия позволяет определить полностью протекания химических реакций. При $K_p > 1$ – реакция смещается вправо; $K_p < 1$ – реакция смещается влево; $K_p \gg 1$ – система состоит в основном из продуктов реакции; $K_p \ll 1$ – исходная смесь практически не реагирует.

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях (концентрации, температуре, давлении). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации, температуры или давления определяется принципом Ле Шателье-Брауна (1884г.): если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, подействовать извне (т.е. изменить температуру, концентрацию или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.

Так, при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

При повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением объема системы (в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ и наоборот). Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермического процесса ($\Delta H > 0$), а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Например, $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$, $\Delta H = - 92$ кДж

Эта реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла).

В соответствии с принципом Ле Шателье :

- при увеличении в системе концентрации водорода или азота (или обоих газов одновременно) равновесие смещается вправо, т.к. эта реакция уменьшает концентрацию исходных веществ (т.е. противодействует произведенному воздействию на систему). При уменьшении концентрации исходных продуктов равновесие смещается влево, т.е. в сторону образования водорода и азота;
- при повышении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла (эндотермической), т.е. влево, а при понижении температуры – вправо;
- при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции протекающей с понижением давления (с уменьшением числа молекул газообразных веществ), т.е. вправо, и наоборот.

Пример. При изготовлении отливок методом литья по выжигаемым моделям возможна реакция:



Определить состав газовой смеси после заливки металла в форму, если исходная смесь состояла из 1 моля CH_4 и 0,1 моля паров H_2O , а $K_p = 1$. Считать, что других газов в системе нет.

Решение.

Составим материальный баланс реакции.

Компонент	H ₂ O	CH ₄	CO	H ₂
Было до реакции	0,1	1	-	-
Ушло в реакцию	X	X	-	-
В равновесии	0,1 - x	1 - x	x	3x

Выражаем константу равновесия через молярные доли, в момент химического равновесия реакции число молей газовой смеси будет равно:

$$0,1 - x + 1 - x + x + 3x = 1,1 + 2x$$
$$K_c = \frac{\left(\frac{3x}{1,1 + 2x}\right)^3 \cdot \left(\frac{x}{1,1 + 2x}\right)}{\left(\frac{0,1 - x}{1,1 + 2x}\right) \cdot \left(\frac{1 - x}{1,1 + 2x}\right)} = 1 \quad x = 0,0298$$

Равновесные концентрации:

$$C_{CH_4} = 1 - 0,0298 = 0,9702 \text{ моль/л}$$

$$C_{H_2O} = 0,1 - 0,0298 = 0,0702 \text{ моль/л}$$

$$C_{CO} = 0,0298 \text{ моль/л}$$

$$C_{H_2} = 3 \cdot 0,0298 = 0,0894 \text{ моль/л}$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

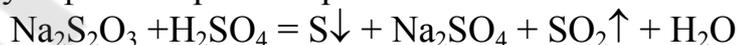
Цель работы:

Изучить влияние различных факторов на скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций и химическое равновесие.

ОПЫТ № 1

Качественное ознакомление с ходом реакции.

В пробирку налейте 3 мл 0,2 н. раствора тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ и прибавьте 3 мл 0,2 н. раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора, которое вызвано выделением свободной серы в результате взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, определяет скорость реакции.

ОПЫТ № 2

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

В три большие пробирки налейте 0,2 н. раствор Na₂S₂O₃ : в первую – 2 мл, во вторую – 4 мл, в третью – 6 мл. Затем в первую пробирку добавьте 4 мл дистиллированной воды, во вторую – 2 мл. В третью пробирку воду не

добавлять. В три другие чистые пробирки налейте по 3 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . После этого в каждую из пробирок с $Na_2S_2O_3$ прибавьте содержимое пробирки с отмеренным раствором H_2SO_4 , быстро перемешайте стеклянной палочкой и точно отметьте время (в секундах от начала реакции сливания растворов $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4) до появления легкого помутнения (явной опалесценции) раствора.

Данные опыта внесите в таблицу 1.

Форма записи результатов опыта.

Таблица 1

Номер пробирки	Объем, мл			Относительная концентрация $Na_2S_2O_3$	Время появления мути (τ), сек	Относительная скорость реакции $V=1/\tau, c^{-1}$
	0,2 н. $Na_2S_2O_3$	0,2 н. H_2SO_4	вода			
	а		б	а / а+б		
1	2	3	4			
2	4	3	2			
3	6	3	0			

Приняв концентрацию тиосульфата в первой пробирке за единицу, постройте график, откладывая на оси абсцисс относительные концентрации $Na_2S_2O_3$, а на оси ординат – относительные скорости ($V=1/\tau$).

Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

ОПЫТ № 3

Влияние температуры на скорость химической реакции.

Налейте в три большие пробирки по 3 мл 0,2 н. раствора тиосульфата натрия, в три другие пробирки – по 3 мл 0,2 н. серной кислоты. Разделите пробирки на три пары – по пробирке с $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 в каждой паре.

Отметьте температуру воздуха в лаборатории, слейте содержимое пробирок первой пары и запишите, через сколько секунд появилось помутнение раствора.

Вторую пару пробирок поместите в химический стакан с водой, предварительно нагретой до температуры на 10^0 выше комнатной (контроль температуры воды в стакане – термометром, опущенным в воду). Дайте постоять пробиркам в нагретой воде в течение 5 мин., затем слейте растворы и отметьте время появления помутнение раствора.

Проделайте аналогичный опыт с третьей парой пробирок при температуре, на 20° превышающей комнатную.

Результаты измерений запишите в таблицу 2.

Форма записи результатов опыта

Таблица 2

Номер пробирки	Температура, °С	Время появления помутнения, τ, с	Относительная скорость реакции $V = 1/\tau, \text{с}^{-1}$
1			
2			
3			

По полученным данным постройте график зависимости скорости химической реакции от температуры, отложив в определенном масштабе на оси ординат относительную скорость $V=1/\tau$, а на оси абсцисс – температуру реакции. Вычислите температурные коэффициенты реакции.

ОПЫТ № 4

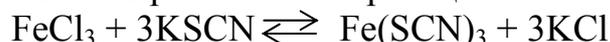
Влияние величины поверхности реагирующих веществ на скорость химической реакции в гетерогенной системе.

Отберите два одинаковых по размерам (примерно с горошину) кусочка мела. Один из кусочков разотрите на фильтровальной бумаге в мелкий порошок (с помощью шпателя или стеклянной палочки). Порошок и кусочек мела поместите в две разные пробирки. В обе пробирки одновременно прибавьте по 5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. В какой из пробирок реакция идет быстрее и почему? Напишите уравнения реакции.

ОПЫТ № 5

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

О смещении химического равновесия в реакции:



можно судить по изменению интенсивности красного окрашивания, обусловленного образованием роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Так как реакция обратима, то при смещении равновесия влево интенсивность окраски ослабевает.

Налейте в небольшой стакан 6 мл 0,02 н. раствора FeCl_3 и добавьте 6 мл 0,01 н. раствора KSCN (или NH_4SCN). Полученный раствор тщательно перемешайте стеклянной палочкой, после чего разлейте поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3-5 капель концентрированного

раствора FeCl_3 , во вторую 2-3 капли концентрированного раствора KSCN , в третью насыпьте немного кристаллического KCl (или NH_4Cl) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли. Четвертую пробирку оставьте в качестве контрольной.

Сопоставьте интенсивность окраски полученных растворов с цветом содержимого четвертой (контрольной) пробирки и, используя принцип Ле Шателье-Брауна, объясните наблюдаемое изменение окраски в первых трех пробирках.

Результаты опытов запишите в таблицу 3.

Таблица 3.

Форма записи результатов наблюдений

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабл.)	Направление смещения равновесия
1.	FeCl_3		
2.	KSCN		
3.	KCl		
4.	-		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как формулируется закон действующих масс?
2. Какой физический смысл константы скорости реакции?
3. Как формулируется принцип Ле Шателье-Брауна?
4. Напишите выражения закона действующих масс для реакций в атмосфере литейной формы: $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$; $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(л)}$.
5. Как изменяется скорость реакции образования NO :
 $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(г)}$, если давление в системе увеличивается в 2 раза?
6. В какую сторону сместится равновесие системы:
 $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$, $\Delta H > 0$.
 а) при повышении температуры,
 б) при увеличении давления?

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как известно, элементарный акт химической реакции происходит в результате столкновения молекул. Но если бы все молекулы реагировали при каждом соударении, то химические реакции протекали бы очень быстро и их скорость невозможно было бы измерить. Однако не каждое столкновение приводит к реакции. Эффективные столкновения происходят только между активными молекулами. Активные молекулы – это молекулы, обладающие повышенным запасом энергии, достаточным для осуществления реакции в данных условиях. Активные молекулы появляются в результате перераспределения энергии, которое происходит при столкновении их друг с другом, не сопровождающимся химическим взаимодействием.

Соотношение между активными и неактивными молекулами определяется законом распределения Максвелла-Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где n – число активных молекул; n_0 – общее число молекул; R – универсальная газовая постоянная; T – температура по шкале Кельвина; E_a – энергия активации.

Энергия активации – это энергия, необходимая для преодоления сил отталкивания электронных оболочек соударяющихся молекул, т.е. это избыточная энергия (по сравнению со средней энергией), которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы вступить в реакцию.

Чтобы реакция прошла, необходимо в молекулах, вступающих во взаимодействие, «расшатать» связи (только «расшатать»). Для этого необходимо придать системе какое-то количество энергии E'_a . Молекулы с ослабленными связями легко вступает во взаимодействие, образуя неустойчивый промежуточный (активированный) комплекс А...В (рис. 1).

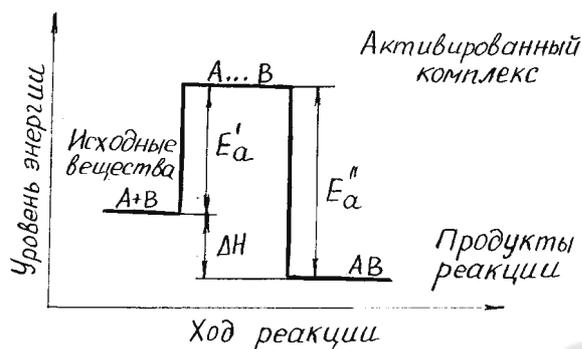


Рис. 1. Энергетическая схема химической реакции

Затем происходит химическая реакция, при этом выделяется какое-то количество энергии E''_a . Разница между E'_a и E''_a дает энтальпию реакции:

$$\Delta H = E''_a - E'_a$$

В соответствии с уравнением (1), с увеличением температуры доля активных молекул возрастает, а значит, увеличивается и скорость химической реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции проявляется через константу скорости реакции, т.к. на энергию активации изменение температуры не влияет.

Как известно, константа скорости реакции K (ее еще называют удельной скоростью) равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Аррениус выразил зависимость константы скорости от температуры уравнением:

$$\ln K = -\frac{A}{T} + B, \quad (2)$$

где A и B – константы, характерные для данной реакции. Уравнение Аррениуса в современной записи имеет следующий вид:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель – постоянная величина, учитывающая число соударений молекул в секунду.

Из уравнения (3) следует, что чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости реакции и, следовательно, медленнее при данной температуре протекает процесс. В зависимости от величины энергии активации все реакции условно разделяют на быстрые ($E_a < 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), мед-

ленные ($E_a > 120 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) и реакции, протекающие со средней скоростью ($E = 40 \dots 120 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$).

Для определения величины энергии активации обычно строят график зависимости $\ln K$ от обратной температуры ($1/T$). При этом, если закон, выраженный уравнением Аррениуса, выполняется, то получается прямая линия (рис.2), тангенс угла наклона которой дает значение:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R},$$

а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln A$.

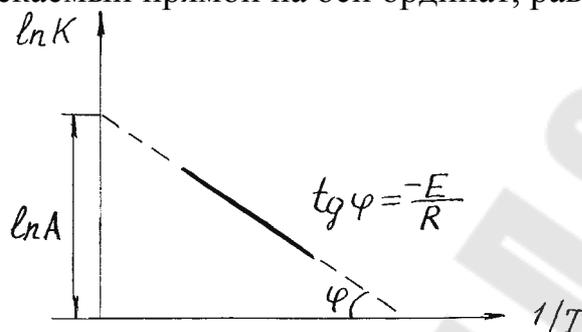


рис. 2
зависимость $\ln K$ от $1/T$

Другим фактором, определяющим взаимодействие соударяющихся молекул, является их взаимная ориентация в момент соударения. Известно, что одни участки молекул могут быть заняты нерреакционно-способными атомами, а другие – очень активными. Реакция возможна только в том случае, если молекулы столкнутся активными участками. Например, в молекуле 1,4-дихлорбензола активными участками являются атомы хлора



Столкновения же неактивными участками обычно не приводят к реакции.

Вероятность надлежащей ориентации молекул при столкновении выражают с помощью энтропии активации (S_a). Энтропию активации не следует смешивать с изменением энтропии реакции ΔS , т.к. эти понятия различны.

S_a – это величина, пропорциональная отношению числа благоприятных способов ориентации к общему числу способов ориентации соударяющихся молекул.

$$S_a = K \cdot \ln \frac{\text{число способов ориентации, благоприятствующих реакции}}{\text{общее число возможных способов ориентации}}, \quad (4)$$

где K – постоянная Больцмана ($1,3805 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Таким образом, если энергия активации определяет долю молекул, имеющих достаточную для реакции энергию, то энтропия активации опре-

деляет долю столкновений, когда молекулы ориентированы надлежащим образом.

Вероятность обладания необходимой энергией определяется величиной $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, а вероятность надлежащей ориентации – величиной $e^{-\frac{S_a}{R}}$.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь и достаточную энергию, и надлежащую ориентацию, пропорциональна произведению этих двух величин. Следовательно, константа скорости реакции определяется уравнением:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{-\frac{S_a}{R}} \quad (5)$$

Иногда вместо величины $e^{-\frac{S_a}{R}}$ в уравнение Аррениуса (5) вводят множитель, называемый стерическим фактором (P) $K = A \cdot p \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Значение стерического фактора сильно сказывается на скорости реакций, протекающих с участием сложных молекул (например, белков), где велико общее число способов ориентации и жесткие условия для благоприятных ориентаций.

В реакциях, протекающих с участием неорганических веществ, молекулы и ионы которых обычно отличаются высокой симметрией, наибольшее влияние на скорость процесса оказывает энергия активации, а влиянием энтропии активации нередко пренебрегают.

Как отмечалось выше, энергию активации можно рассчитать, пользуясь уравнением Аррениуса:

$$\ln K = B - \frac{A}{T},$$

которое идентично уравнению прямой $y = a - bx$

$$(\ln K = y, \quad a = B, \quad b = A, \quad x = \frac{1}{T})$$

Коэффициент A в уравнении Аррениуса связан с энергией активации соотношением:

$$A = \frac{-E_a}{R}$$

Если на осях координат откладывать логарифм констант скорости $\ln K$ (Y) и обратную температуру $1/T$ (X), то экспериментальные точки должны ложиться на прямую (рис.3). Согласно уравнению прямой, величины $A = b = \text{tg} \varphi$, а величина «a» равна отрезку, отсекаемому прямой на оси «Y».

Следовательно: $b = \text{tg} \varphi = \frac{ZM}{KM} = A = \frac{-E_a}{R}$

отсюда $-E_a = R \cdot \text{tg} \varphi$.

Вместо константы скорости можно пользоваться временем протекания реакции до определенного предела, но в этом случае по ординате следует откладывать величину $\lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau$.

Экспериментальное определение E_a проводят следующим образом. Определяют время протекания реакции при различных температурах (не менее трех).

Например, для некоторой реакции получены следующие данные:

T, K	$1/T, l$	τ, c	$\lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau$
286	0,00349	44,7	-1,65
294	0,00340	33,0	-1,52
303	0,00330	23,4	-1,37

По этим данным строят график, откладывая на оси ординат время ($-\lg \tau$) на оси абсцисс – величину $1/T$. Получают линейную зависимость (рис. 3).

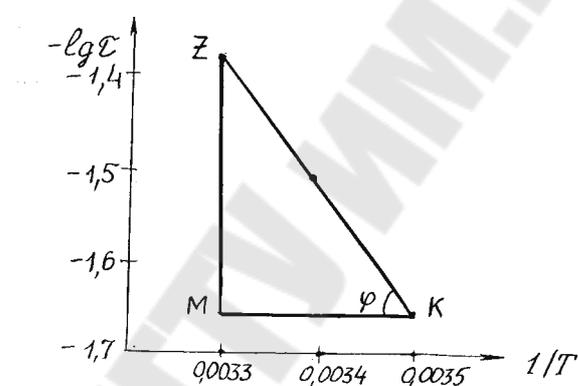


Рис. 3. Зависимость $-\lg \tau$ от $1/T$

Тангенс угла наклона этой линии

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{ZM}{KM} = \frac{-1,37 - (-1,65)}{0,00349 - 0,00330} = \frac{0,28}{0,00019} = 1470$$

Коэффициент b , умноженный на 2,3, равен коэффициенту A в уравнении Аррениуса. В свою очередь, коэффициент A связан с энергией активации соотношением:

$$A = \frac{-E_a}{R}; \quad A = \operatorname{tg} \varphi \cdot 2,3.$$

Для данной реакции:

$$E_a = \operatorname{tg} \varphi \cdot 2,3 \cdot R = 1470 \cdot 2,3 \cdot 8,314 = 28109,6 \text{ Дж / моль.}$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

1. На основании полученных экспериментальных данных рассчитать энергию активации реакции.

ОПЫТ № 1. Качественное ознакомление с ходом реакции.

В пробирку наливают 2 мл 0,2 н. раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и прибавляют 2 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Наблюдают наступающее помутнение раствора. Помутнение вызвано выделением свободной серы в результате взаимодействия тиосульфата и серной кислоты:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения, зависит от скорости реакции. (Степень помутнения выбирает проводящий эксперимент).

ОПЫТ № 2: Количественное определение энергии активации.

Наливают в одну пробирку 2 мл 0,2 н. раствора $Na_2S_2O_3$, в другую – 2 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Измеряют температуру этих растворов, опустив термометр в пробирку с раствором H_2SO_4 . Смешивают оба раствора и наблюдают, через какое время появится помутнение раствора (в секундах). После этого проводят еще три аналогичных опыта, повышая температуру растворов каждого опыта на 10 °С. С этой целью пробирки с $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 помещают в стакан с нагретой водой. За температурой следят по термометру, опущенному в пробирку с H_2SO_4 .

После того, как содержимое пробирок примет нужную температуру (примерно через 5 мин), сливают оба раствора и наблюдают время появления мути. Результаты записывает в таблицу.

Номер пробирки	T, K	$1/T, l$	τ, c	$\lg \frac{1}{\tau} = -\lg \tau$

На основании полученных экспериментальных данных производят необходимые расчеты и строят график в координатах $-\lg \tau - 1/T$. Определяют тангенс угла наклона прямой и рассчитывают энергию активации из уравнения:

$$A = \frac{-E_a}{R},$$

где $A = \operatorname{tg} \varphi \cdot 2,3$; $R = 8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$; $E_a = \operatorname{tg} \varphi \cdot 2,3 \cdot 8,314$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Физический смысл энергии активации.
2. Зависимость между скоростью реакции и энергией активации.
3. Уравнение Аррениуса, его анализ.
4. Физический смысл энтропии активации.
5. Уравнение, связывающее константу скорости реакции с энергией активации и энтропией активации.
6. Порядок расчета энергии активации.

Лабораторная работа № 5

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Любая химическая реакция происходит в результате столкновения молекул реагирующих веществ. В соответствии с кинетической теорией жидкостей и газов количество столкновений между реагирующими молекулами за единицу времени пропорционально концентрации реагирующих веществ. Так, для реакции газообразных водорода и иода $H_2 + J_2 = 2HJ$ можно составить уравнение:

$$V = K \cdot C_{H_2} \cdot C_{J_2},$$

где V – скорость химической реакции;

C_{H_2}, C_{J_2} – концентрации H_2 и J_2 соответственно;

K – коэффициент пропорциональности, о котором речь пойдет ниже.

Для газов эту зависимость можно записать, используя вместо концентраций парциальные давления: $V = K \cdot P_A^a \cdot P_B^b$ (1)

В соответствии с законом действующих масс, сформулированным в 1867 году Гульдбергом и Вааге, скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

уравнение для скорости имеет вид:

$$V = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (2)$$

где K – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

При $C_A = C_B = 1$ моль/л скорость реакции равна константе скорости ($V = K$).

Таким образом, константа скорости представляет собой удельную скорость, т.е. скорость реакции при концентрации реагентов, равной 1 моль/л. Ее физический смысл – мера реакционной способности веществ реагирующей системы.

Размерность константы скорости, меняющаяся с порядком реакции, легко получить из выражения для скорости реакции. Так, для реакции первого порядка, для которой $V = K \cdot C$

размерность K находится делением размерности V (моль/л с) на размерность концентрации C (моль/л); в этом случае размерность K составляет $с^{-1}$.

Скорость реакции второго порядка описывается выражением

$$V = K \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{или} \quad V = K \cdot C^2 \quad (\text{если } C_A = C_B),$$

поэтому размерность константы выводится делением размерности скорости на квадрат размерности концентрации, т.е. равна л/моль·с.

В общем для реакции n -го порядка: $V = K \cdot C^n$ размерность константы составляет л ^{$n-1$} /моль ^{$n-1$} ·с.

Константа скорости не зависит от концентрации, а зависит от природы реагирующих веществ, присутствия катализаторов, температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым скорость большинства химических реакций при неизменной концентрации увеличивается в среднем в 2...4 раза при повышении температуры на 10 °С.

$$V_{t_2^0} = V_{t_1^0} \cdot \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}, \quad (3)$$

где $V_{t_2^0}$ и $V_{t_1^0}$ – скорости реакции соответственно при конечной t_2^0 и начальной t_1^0 температурах;

γ – температурный коэффициент реакции.

$$\gamma = \frac{K_{t_0+10}}{K_{t_0}} \quad \text{или} \quad \gamma^n = \frac{K_{t_0+n \cdot 10}}{K_{t_0}},$$

где $K_{t_0+n \cdot 10}$ и K_{t_0} – константы скорости реакции при двух температурах; n - число десятков градусов, на которые отличается одна температура от другой.

Правило Вант-Гоффа применимо в небольшом интервале температур, т.к. при высоких температурах γ перестает быть постоянной величиной.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4)$$

или после интегрирования $K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, (5)

где E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина, учитывающая число соударений молекул в секунду).

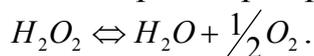
Измерение скорости реакции основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени с момента начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства, быстрого и точного его анализа. Определение концентрации вещества в реакционной смеси осуществляется либо с помощью химического анализа, либо методами физико-химического анализа, основанными на изменении какого-нибудь свойства реакционной смеси в процессе реакции. Такими свойствами являются плотность, вязкость, электропроводность, тепловой эффект реакции, спектры, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, угол вращения плоскости поляризации и т.д.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

1. Измерение константы скорости реакции разложения пероксида водорода.

Пероксид водорода в водных растворах разлагается медленно:



Это реакция первого порядка. Как известно, скорость реакции первого порядка выражается уравнением: $V = -\frac{dC}{dT} = K \cdot C$ (6)

и константа скорости реакции определяется уравнением:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (7)$$

где C_0 – концентрация исходного вещества; C – оставшееся количество исходного вещества в момент времени τ . Если за время $\tau_{1/2}$ прореагировала половина начального количества вещества, то из уравнения (6) следует:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,303}{K} \lg 2 = \frac{0,69}{K} \quad (8)$$

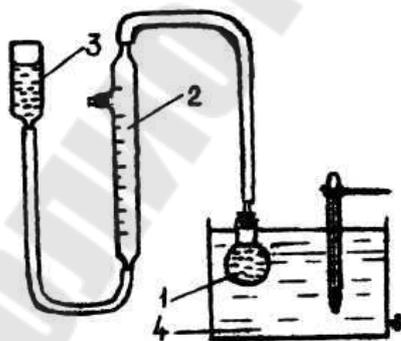
т.е. период полупревращения не зависит от начальной концентрации вещества.

В присутствии катализаторов (ионов железа, меди, иода и др.) разложение пероксида водорода значительно ускоряется.

В настоящей работе измеряют скорость разложения пероксида водорода при 25 °С в присутствии ионов железа. Количество пероксида водорода, разложившегося к данному моменту, определяют по объему выделившегося кислорода, т.е. газометрическим методом.

ОПЫТ № 1. Измерение константы скорости реакции разложения пероксида водорода.

Схема прибора для измерения скорости разложения пероксида водорода приведена на рисунке 1.



Реакционный сосуд 1 (колба емкостью 50 мл), газовая бюретка с краном наверху 2 и уравнительный сосуд 3 соединены резиновыми трубками. Бюретка и уравнительный сосуд наполнены водой, которая для лучшей видимости мениска жидкости подкрашивается.

В колбу 1 наливают 9 мл 0,1 % раствора $FeCl_3$ и помещают в термостат 4, температура в котором поддерживается равной 25 °С.

Уравнительный сосуд передвигением вдоль штатива при открытом кране устанавливают так, чтобы уровень жидкости в бюретке был на нуле.

По истечении 5 мин в реакционный сосуд наливают 1 мл 7,5 % раствора пероксида водорода. Раствор перемешивают, сосуд помещают в термостат и закрывают пробкой. Закрывают кран и, отметив время по часам, регистрируют начало реакции. Через 3 мин делают первый замер, записывая количество кубических сантиметров выделившегося кислорода. Следующие замеры делают через 6, 9, 12, 15 и 18 мин от начала реакции. Во время замеров устанавливают одинаковые уровни жидкости в уравнительном сосуде и бюретке.

Затем нагревают воду в термостате до 70-80 °С. При этой температуре происходит полное разложение пероксида водорода. Уравнительный сосуд в это время поддерживают в наиболее высоком положении. После полного разложения пероксида водорода (уровень жидкости в бюретке постоянен) реакционный сосуд охлаждают до 25 °С и выдерживают в термостате 10-15 мин. Когда уровень жидкости в бюретке перестанет подниматься, т.е. газ займет объем, соответствующий объему при 25 °С, замеряют количество кубических сантиметров кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода.

Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Номер опыта	Время от начала реакции, τ , мин	X , см ³	a , см ³	$a-X$, см ³	$\lg \frac{a}{a-K}$	K

Примечание: X – количество образовавшегося кислорода, см³; a – количество кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода, см³; $(a-X)$ – количество непрореагировавшего пероксида водорода, см³; K – константа скорости реакции, рассчитанная по формуле (6).

По данным опыта рассчитывают константу скорости реакции и период полураспада, т.е. время, когда $(a-X)=a/2$.

Строят график зависимости $\lg \frac{a}{a-X}$ от времени τ , нанося на ось ординат значения $\lg \frac{a}{a-X}$, а на ось абсцисс – время τ . Определяют графически константу скорости и $\tau_{1/2}$. Величины K и $\tau_{1/2}$, найденные графически, сравнивают с рассчитанными. Вычисляют относительную погрешность в определении константы скорости реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность закона действующих масс.
2. Физический смысл константы скорости реакции, ее размерность для реакции разных порядков.
3. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.
4. Уравнение Аррениуса.

Лабораторная работа № 6

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Закон распределения установлен в 1890 г. немецким ученым Нернстом и подробно исследован применительно к различным системам Шиловым Н.А., Лепинем Л. К., Яковкиным А.Л.

Согласно этому закону в системе, состоящей из двух нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, третий компонент распределяется между обеими жидкими фазами при постоянной температуре так, что отношение его концентраций в этих двух фазах сохраняется постоянным.

Известным примером применимости этого закона является распределение иода в виде молекул J_2 между водой (концентрация C_2) и несмешивающимся с ней тетрахлорметаном CCl_4 (концентрация C_1) при 25°C:

Концентрация (C_1) J_2 в CCl_4 , моль/л	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$\frac{C_1}{C_2}$	85,1	85,2	85,4	86,0	87,5

Закон распределения характеризует равновесное состояние системы, определяет распределение растворенного вещества не только между двумя жидкостями, но и между различными фазами: твердой и жидкой, между двумя твердыми, между жидкой и газовой.

В процессе перехода растворяемого вещества из одной фазы в другую, если оба раствора разбавленные и растворяемое вещество находится в обеих фазах в одинаковом молекулярном состоянии, устанавливается равенство химического потенциала вещества в обеих фазах:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (1)$$

Химический потенциал вещества связан с концентрацией C соотношением:

(2)

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln C_2,$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln C_1$$

где C_1 – концентрация растворяемого вещества в первой фазе, C_2 – концентрация растворяемого вещества во второй фазе.

Из равенства последних соотношений получаем:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{RT}$$

При постоянных температуре и давлении величины μ_1^0 , и μ_2^0 являются постоянными, поэтому $\ln \frac{C_1}{C_2} = const$ или $\frac{C_1}{C_2} = const$

Величину $\frac{C_1}{C_2}$ называют коэффициентом распределения и обозначают L :

$$L = \frac{C_1}{C_2} \quad (3)$$

Это соотношение выражает закон распределения.

Так как в разбавленных растворах молярная доля растворенного вещества (N_1 и N_2) пропорциональна его концентрации (C_1 и C_2) то можно записать:

$$L = \frac{N_1}{N_2}$$

При разбавлении концентрации C_1 и C_2 могут изменяться, но их отношение при равновесии системы постоянно. Поэтому L – величина постоянная, не зависящая от количества растворенного вещества.

Коэффициент распределения L зависит от природы веществ, составляющих систему, и температуры. Зависимость величины L от температуры выражается уравнением:

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4)$$

где ΔH – изменение энтальпии при переходе растворяемого вещества из одной фазы в другую.

Закон распределения справедлив в тех случаях, когда добавление третьего компонента не вызывает изменения растворимости жидкостей друг в друге, если третий компонент в каждой из равновесных жидких фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии.

При диссоциации или ассоциации молекул растворяемого вещества, распределяющегося между двумя жидкими фазами, закон распределения можно записать:

$$L = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 – концентрации растворяемого вещества в первой и второй фазах; α_1 и α_2 - степень диссоциации или ассоциации вещества в первой и второй фазах.

Применяя закон распределения, в этом случае необходимо учитывать изменение молярной массы растворяемого вещества:

$$L = \frac{C_1^{M_2}}{C_2^{M_1}}, \quad (6)$$

где M_2 – молярная масса растворяемого вещества во второй фазе, M_1 - молярная масса растворяемого вещества в первой фазе.

Приводимые выражения закона распределения (3,5,6) справедливы только для разбавленных растворов. При определении коэффициента распределения в растворах сильных и слабых электролитов средней концентрации необходима замена значений концентраций соответствующими значениями их активностей:

$$L = \frac{a_1}{a_2}, \quad (7)$$

где a_1 – активность растворяемого вещества в первой фазе,
 a_2 – активность растворяемого вещества во второй фазе.

Закон распределения имеет большое значение для анализа литейных процессов. Metall-шлак, металл-форма, сталь-шлак, шлак и штейн представляют собой две несмешивающиеся фазы, между которыми распределяются различные элементы или соединения. В промышленности применяют рафинирование расплавленных металлов от вредных примесей. Например, сталь очищают от серы при помощи жидкого шлака, в который переходит этот элемент. Распределение серы между сталью и шлаком, состоящим только из оксидов железа при 1600 °С, характеризуется отношением

$$(\%S)/[\%S] = L_S \approx 4,$$

где $(\%S)$ – концентрация серы в жидком шлаке, $[\%S]$ – концентрация серы в твердой стали.

Закон распределения определяет также распределение примесей между твердой и жидкой фазами при кристаллизации металлов. В этом случае

$$L = \frac{N_{мс.}}{N_{ж.}}$$

где $N_{мс.}$ – молярная доля примесей в твердой фазе,
 $N_{ж.}$ – молярная доля примесей в жидкой фазе.

Если $L < 1$, то при кристаллизации (плавлении) жидкость обогащается примесью больше, чем твердая фаза, что и используется при зонной очистке металлов.

Изобретенная В. Пфаном в 1952 г. зонная очистка металлов позволяет получить металлы с концентрацией примеси меньшей, чем один атом примеси на $10^6 \dots 10^9$ атомов основного металла.

Экспериментальное определение коэффициента распределения можно использовать для определения степени диссоциации растворяемого вещества, константы равновесия реакции, протекающей в одной из фаз, активности растворяемого вещества в той или иной фазе.

ПРИМЕР. При 293 К растворили 1 г иода в 3,45 л воды. Какая масса иода останется в 1 л водного раствора после взбалтывания его со 100 мл сероуглерода CS_2 ? Коэффициент распределения иода между сероуглеродом (слой 2) и водой (слой 1) при 293 К равен 590. Молярная масса иода в обоих растворителях одинакова.

Решение. В 1 л водного слоя первоначальное содержание иода равно $1/3,45 = 0,29$ г. При взбалтывании 1 л этого раствора с 0,1 л сероуглерода часть иода перейдет в слой сероуглерода; обозначим эту часть через x . В водном слое концентрация иода станет $(0,29 - x)$ г/л, а в слое сероуглерода концентрация иода окажется равной $x / 0,1 = 10x$ г/л.

Согласно уравнению (3) коэффициент распределения равен: $L = C_2 / C_1$, где C_1 и C_2 – концентрации растворенного вещества в первом и втором растворителях соответственно.

$$\text{Таким образом, } L = \frac{10x}{(0,29 - x)} = 590, \quad x = 0,285$$

В 1 л водного раствора останется иода $0,29 - 0,285 = 0,005$ г, т.е. концентрация его уменьшится в 58 раз.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

1. Изучить распределение органической кислоты между двумя несмешивающимися жидкостями (водой и эфиром) при постоянной температуре.

Методика проведения опыта

При изучении распределения органической кислоты между двумя несмешивающимися жидкостями (водой и эфиром) в качестве раствора органической кислоты можно использовать растворы щавелевой, муравьиной, уксусной и пропионовой кислот различной концентрации, например, 0,25 н., 0,5 н., 1 н.

Для приготовления растворов щавелевой кислоты ($HO - \frac{C}{O} - \frac{C}{O} - OH$)

различной концентрации приготавливают три конические колбы емкостью 50 мл, пронумеровывают их (№ 1, № 2, № 3) с помощью специального карандаша.

Отмеряют пипеткой 20 мл 1 н. раствора щавелевой кислоты и поочередно вносят этот раствор в первую и вторую конические колбы (№ 1 и № 2). Во вторую и третью конические колбы (№ 2 и № 3) наливают с помощью сухой и чистой пипетки по 20 мл дистиллированной воды.

Осторожно встряхивают содержимое конической колбы № 2, несколько раз набирают этот раствор в пипетку и выливают его обратно, ополаскивая ее приготовленным раствором.

Затем этой же пипеткой отбирают 20 мл приготовленного раствора, переносят его в колбу № 3 и перемешивают раствор.

В три мерные колбы емкостью 50 мл, предварительно пронумеровав их 1', 2', 3', переносят пипеткой по 10 мл исходных водных растворов щавелевой кислоты различной концентрации, начиная с самого разбавленного.

Под тягой в каждую мерную колбу добавляют мерным цилиндром по 10 мл диэтилового эфира ($CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$). После этого плотно закрывают мерные колбы 1', 2', 3' корковыми пробками и помещают их на 20-25 мин в аппарат для встряхивания. Затем колбы ставят на стол на 30-40 мин до полного расслоения жидкостей.

За это время проводят титрование 0,05 н., раствором $NaOH$ исходных растворов из конических колб 1, 2, 3.

Для этого устанавливают бюретку вертикально в зажиме штатива и через воронку промывают ее несколькими миллилитрами 0,05 н. раствора $NaOH$. Затем через воронку наливают в бюретку, несколько выше нулевого деления, 0,05 н. раствор $NaOH$, доводят уровень жидкости в бюретке до нулевой метки (отсчет ведут по нижнему уровню мениска).

Для титрования приготавливают конические колбы емкостью 50 мл и пронумеровывают их 1'', 2'', 3''. Процесс титрования следует начинать с самого разбавленного раствора.

Для этого отбирают микропипеткой 1 мл раствора щавелевой кислоты из конической колбы 3 и переносят в колбу 3'', добавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором $NaOH$ до появления розового окрашивания. Как только окраска раствора изменится на розовую, титрование прекращают и производят отсчет объема израсходованной щелочи.

Отсчет объема израсходованной щелочи производят как можно быстрее, т.к. при стоянии раствора окраска исчезает вследствие нейтрализации избытка щелочи оксидом углерода (IV) из воздуха.

Повторяют титрование еще два-три раза, но более точно, для чего последние 1...2 мл раствора щелочи прибавляют по каплям.

Резкое изменение окраски раствора щавелевой кислоты от добавления одной капли раствора щелочи является показателем конца реакции и титрования.

Затем определяют объем израсходованного раствора щелочи и рассчитывают его среднее значение. Расхождение между результатами титрования не должно превышать 0,1 мл. Перед каждым титрованием необходимо устанавливать уровень жидкости в бюретке на нуль, а коническую колбу вымыть и ополоснуть дистиллированной водой.

Аналогично титруют более концентрированные исходные растворы щавелевой кислоты из колб 2 и 1. Полученные результаты 3-х параллельных титрований исходных растворов кислот a_0 мл заносят в таблицу 1.

Таблица 1

№ п/п	Концентрация кислоты, н.	Количество мл 0,05 н. раствора $NaOH$, пошедшее на параллельное титрование 1 мл раствора кислоты								Количество кислоты в эфире (в мл 0,05 н. раствора $NaOH$) $a_2 = a_{0cp.} - a_{1cp.}$	значение L при t °С
		исходного a_0				после распределения (водный слой) a_1					
		1	2	3	среднее	1	2	3	среднее		

Затем приступают к отбору проб из нижнего водного слоя гетерогенной системы вода-эфир, не нарушая встряхиванием фазового равновесия. Для этого тщательно ополаскивают микропипетку дистиллированной водой, зажимают указательным пальцем ее верхний конец и погружают в нижний водный слой самого разбавленного раствора кислоты так, чтобы носик пипетки упирался в дно мерной колбы 3'. Затем дуют в пипетку, не вынимая ее носик из водного слоя, чтобы удалить приставшие капельки эфира.

Отбирают поочередно по 1 мл три параллельные пробы водного слоя и титруют с индикатором фенолфталеином 0,05 н. раствором $NaOH$, обозначая через a_1 мл количество миллилитров раствора щелочи, пошедшее на титрование.

Аналогично отбирают и титруют пробы водного слоя более концентрированных растворов щавелевой кислоты из колб 2' и 1'. Полученные результаты 3-х параллельных титрований проб нижнего водного слоя гетерогенной системы вода-эфир a_1 мл заносят в таблицу 1.

В данной работе диссоциацией кислоты можно пренебречь ($\alpha \approx 0$), хотя в воде молекулы щавелевой кислоты незначительно распадаются на ионы. Второй растворитель – эфир, в котором молекулы кислоты не ассоциированы ($n=1$).

В этом случае согласно закону Нернста-Шилова коэффициент распределения L можно вычислить из соотношения двух концентраций щавелевой кислоты в водном и эфирном слоях:

$$L = \frac{C_{\text{водного слоя}}}{C_{\text{эфирного слоя}}}$$

Концентрация кислоты C пропорциональна количеству миллилитров щелочи, пошедшей на титрование: $C = E \cdot a$, где E – коэффициент пропорциональности, a – количество миллилитров щелочи.

Так как для опыта были взяты равные объемы растворов кислоты и эфира, то уменьшение концентрации кислоты в воде равно ее увеличению в

эфире, т.е. $a_2 = a_0 - a_1$. Поэтому
$$L = \frac{C_{\text{водн.}}}{C_{\text{эфирн.}}} = \frac{E_{a_1}}{E_{a_2}} = \frac{a_1}{a_0 - a_1} = \frac{a_1}{a_2} \quad (8)$$

Рассчитывают коэффициент распределения L для каждой концентрации щавелевой кислоты по формуле (8) и вносят в таблицу 1.

Примечание: После работы все растворы, содержащие эфир, следует слить в отдельную колбу, находящуюся под тягой, для регенерации. Категорически запрещается слив эфирных растворов в раковину!

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем смысл закона распределения?
2. Напишите математические выражения закона распределения.
3. Чем объясняются отклонения от закона распределения?
4. Как применяют в промышленности закон распределения?

Лабораторная работа № 7

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Системы, в которых вещество раздроблено до частиц размером 1...500 нм, находящихся в какой либо - среде (газ, жидкость, твердое тело) во взвешенном состоянии, называются коллоидными.

Коллоидные системы являются термодинамически неустойчивыми, т.к. обладают максимально возможной поверхностью раздела фаз, а следовательно и избытком свободной поверхностной энергии. По степени дисперсности коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами.

Таблица 1

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы	Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, порошки)	Коллоидные системы	Истинные растворы
Диаметр частиц в поперечнике	Более 500 нм ($> 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$)	500 ... 1 нм ($5 \cdot 10^{-7} \text{ м} \dots 10^{-9} \text{ м}$)	Менее 1 нм ($< 10^{-9} \text{ м}$)

В коллоидной системе раздробленное вещество называется дисперсной фазой. Среда, в которой эти частицы находятся во взвешенном состоянии, называется дисперсионной средой. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Таким образом, коллоидные системы являются гетерогенными. Характерной особенностью коллоидных частиц является наличие на их поверхности заряда, обусловленного избирательной адсорбцией ионов.

Высокоразвитая поверхность раздела между фазой и средой в коллоидных системах создает большой избыток поверхностной энергии. Вследствие этого коллоидные системы мало устойчивы: частицы их укрупняются, объединяются в агрегаты.

Коллоидные системы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Системы с жидкой дисперсионной средой называются лиозолями (греч. *lyos* – жидкость). В зависимости от природы дисперсионной среды лиозоли называются гидрозолями (золями), если дисперсионная среда-вода, и организолями, если дисперсионная среда – органические жидкости (спирты, бензин и т.д.). На практике наибольшее значение имеют гидрозоли.

По отношению к дисперсионной среде все коллоиды можно разделить на две группы: лиофобные и лиофильные (гидрофобные и гидрофиль-

ные, если дисперсионная среда – вода). Считается, что лиофобные коллоиды не проявляют сродства к дисперсионной среде. В лиофобных (гидрофобных) коллоидах растворитель не взаимодействует с ядром частиц. Растворитель входит в состав гидрофобных частиц лишь как сольватная оболочка адсорбированных ионов. Гидрофобные коллоиды термодинамически неустойчивы. Устойчивость их обеспечивается за счет стабилизатора, обуславливающего электрический заряд на поверхности коллоидных частиц. Гидрофобными являются золи металлов, неметаллов, гидроксидов металлов, практически нерастворимых солей, т.е. большинства неорганических веществ.

Лиофильные коллоиды (крахмал, желатин, каучук и т.п.) обладают высоким сродством к дисперсионной среде, они устойчивы, хорошо адсорбируют среду на своей поверхности. Их растворы обладают большой вязкостью и способны к обратимому загустеванию. Гидрофильные системы образуются самопроизвольно и поэтому термодинамически устойчивы. В этих системах частицы дисперсной фазы могут состоять из небольших молекул или представлять собой одиночные молекулы большой массы.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

1. конденсацией – созданием условий, когда атомы или молекулы соединяются в агрегаты коллоидной степени дисперсности (это метод укрупнения);
2. диспергированием – дроблением грубодисперсных веществ на мелкие частицы.

Методы диспергирования осуществляются путем механического, электрического или ультразвукового дробления веществ до размеров коллоидных частиц.

Получение коллоидных растворов механическим раздроблением твердых тел осуществляется в специальных коллоидных мельницах. Первая коллоидная мельница была сконструирована русским инженером К. Плауссоном (1920 г.).

Метод электрического распыления состоит в том, что через какую-либо дисперсионную среду, например воду, пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить. Этот метод применяют для получения коллоидных растворов золота, серебра, платины и др. металлов.

Получение коллоидных растворов при помощи ультразвука осуществляется благодаря применению пьезоэлектрических осцилляторов. При этом взвесь грубодисперсного вещества, подлежащего раздроблению, под действием ультразвуковых волн с большой частотой ($10^5 \dots 10^6$ Гц) размельчается до коллоидного состояния. Так получают коллоидные растворы смол, гипса, графита, металлов, красителей и др. веществ.

Конденсационные методы основаны на переходе молекулярных и ионных растворов в коллоидные растворы путем образования труднорастворимых веществ в результате химических реакций или изменения физических условий среды.

К методам конденсации относятся:

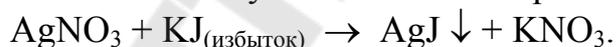
1. химические методы (гидролиз, реакция двойного обмена, окисление-восстановление);
2. методы замены растворителя, когда дисперсионная среда, в которой вещество дисперсной фазы образует молекулярный раствор, заменяется средой, в которой вещество нерастворимо.

При получении золь методом химической конденсации соблюдаются следующие условия:

1. золи получают при смешивании очень разбавленных растворов реагирующих веществ;
2. для получения золь необходим стабилизатор (при химических методах получения коллоидных растворов стабилизатором чаще всего может быть избыток одного из реагирующих веществ).

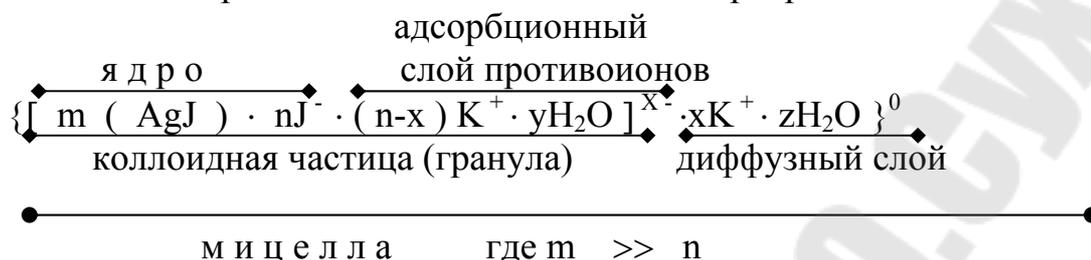
Коллоидная частица имеет сложное строение. Она включает в себя ядро, адсорбированные ионы, противоионы и растворитель.

Рассмотрим пример образования золь иодида серебра при реакции обмена между водными растворами нитрата серебра и иодида калия, который взят с небольшим избытком и служит стабилизатором:

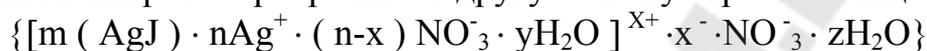


Основу коллоидных частиц составляют микрокристаллы труднорастворимого AgJ , включающие в себя m молекул AgJ . Эти микрокристаллы называются агрегатами. В присутствии избытка иодида калия на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции n ионов I^- . На поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение (правило Фаянса-Пескова). Иодид-ионы в этом случае являются потенциалобразующими (сокращенно ПОИ). Агрегат вместе с ПОИ является частицей твердой фазы и называется ядром. Под действием электростатических сил к ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), их роль выполняют ионы K^+ . Часть противоионов ($n - x$), наиболее близкорасположенных к ядру, испытывают не только действие электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил, поэтому прочно удерживаются у ядра и к ним присоединяются молекулы растворителя (воды). Остальные (x) ионов K^+ вместе с гидратной оболочкой воды находятся в диффузном слое. Адсорбционный и диффузный слой противоионов составляют двойной электрический слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов называется коллоидной частицей или гранулой. В

отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в нашем примере – отрицательный. Суммарный заряд коллоидной частицы равен разности зарядов адсорбированных ионов и противоионов. Ниже приведена схема строения мицеллы золь иодида серебра:



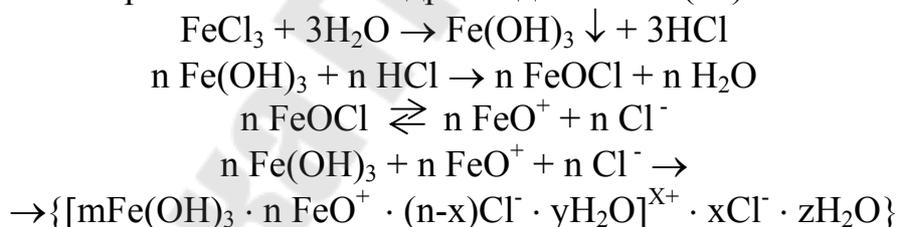
При избытке раствора нитрата серебра, служащего стабилизатором, золь иодида серебра при реакции обмена между водными растворами иодида калия и нитрата серебра имеет другую схему строения мицеллы:



При гидролизе различных растворимых соединений часто образуются нерастворимые вещества, которые превращаются в коллоидные растворы.

Так, например, при гидролизе хлорида железа (III) образуется нерастворимый гидроксид железа (III), большое число молекул которого при соответствующих условиях образует коллоидные частицы.

С увеличением разбавления и повышением температуры степень гидролиза возрастает, что используют для получения золь гидроксида железа (III). Раствор хлорида железа (III) приливают к кипящей воде, при этом получают красно-коричневый золь гидроксида железа (III).

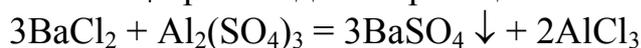


ПРИМЕР № 1

Какой объем 0,002 н. раствора BaCl_2 надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить положительно заряженные частицы золь сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золь BaSO_4 .

Решение

Образование золь BaSO_4 происходит по реакции:



Если вещества в реакции участвуют в стехиометрическом соотношении, то для реакции необходим следующий объем раствора BaCl_2 в соответствии с законом эквивалентов:

$$V_{\text{BaCl}_2} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}$$

Для получения положительных частиц золя BaSO_4 в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия. Следовательно, для реакции нужно взять более 0,009 л 0,002 н. раствора BaCl_2 .
Формула мицеллы золя сульфата бария:



Устойчивость любой дисперсной системы определяется способностью дисперсной фазы сохранять исходную степень дисперсности частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде.

Коллоидные системы характеризуются кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивостью, предложенными в 1920 г. Песковым Н.П.

Кинетическая или седиментационная устойчивость обусловлена тем, что коллоидные частицы находятся во взвешенном состоянии вследствие броуновского движения, которое противодействует оседанию (седиментации) частиц под влиянием силы тяжести.

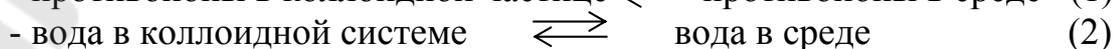
Агрегативная устойчивость характеризует способность коллоидных систем сохранять степень дисперсности вследствие наличия у частиц одноименного электрического заряда. Этот заряд препятствует слипанию коллоидных частиц и способствует образованию сольватной оболочки в растворах вокруг частиц.

Агрегативная устойчивость зольей связана с наличием в системе стабилизатора, роль которого выполняет электролит. Ионы электролита адсорбируются на поверхности частиц, сообщают им электрический заряд и снижают поверхностную энергию системы. Обладая способностью гидратироваться, ионы создают вокруг частицы гидратную оболочку, которая в свою очередь препятствует агрегации (т.е. укрупнению) частиц. Кроме того, оболочка из гидратированных противоионов диффузного слоя вокруг коллоидной частицы является средством защиты частиц от слипания и причиной агрегативной устойчивости зольей в целом.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем различна: одни могут существовать секунды после их образования, другие – достаточно долговечны.

Наиболее неустойчивы по своей природе гидрофобные коллоидные системы, для которых характерно слабое взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Устойчивость золя можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела коллоидная частица – среда устанавливаются два равновесия:



Если сместить равновесие (1) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы

приведет к уменьшению числа молекул воды в гидратной оболочке коллоидной системы, т.е. к смещению равновесия (2) в правую сторону. Устойчивость коллоидной системы нарушится. При некоторых условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд зарядообразующих (потенциалообразующих) ионов и коллоидная частица станет незаряженной. Такое состояние коллоидной частицы называется изоэлектрическим. Гидратная оболочка в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены и при столкновениях слипаются, укрупняются.

Процесс потери агрегативной устойчивости и укрупнения частиц золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка.

Коагуляция золью введением в коллоидную систему электролитов определяется правилом значности Шульце-Гарди (1900) г. : коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы (коллоидной частицы); коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона – коагулятора.

Сопоставление коагулирующей способности электролитов надо проводить при одинаковом анионе, если ионом – коагулятором является катион, и, наоборот, - при одинаковом катионе, если ионом – коагулятором является анион.

Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется порогом коагуляции лиофобного золя (γ). Порог коагуляции выражается в миллимолях электролита на литр золя или моль/м³.

Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана различными факторами:

1. прибавлением электролитов;
2. нагреванием или замораживанием;
3. механическим воздействием;
4. высокочастотными колебаниями;
5. ультрацентрифугированием.

Одним из основных изученных факторов коагуляции является действие электролитов, имеющих противоионы по отношению к заряженным коллоидным частицам.

Современная теория коагуляции, разработанная Дерягиным Б.В., Ландау Л.Д. и другими учеными (1937 г.), исходит из того, что устойчивость коллоидных систем определяется соотношением сил электростатического отталкивания и межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса), действующих между частицами. Теоретические расчеты Дерягина Б.В. и Ландау Л.Д. показали, что энергетический барьер между коллоидными

ми частицами исчезает при достижении порога коагуляции, величина которого обратно пропорциональна шестой степени валентности коагулирующего иона: $\gamma = \alpha \cdot 1/Z^6$, где α - коэффициент, зависящий от соотношения заряда катиона и аниона.

Из этого уравнения вытекает соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов: $\gamma_Z^1 : \gamma_Z^2 : \gamma_Z^3 = 1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 730 : 11 : 1$

ПРИМЕР № 2.

В каждую из 3-х колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1н. NaNO_3 , во вторую – 0,012 л 0,01н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а в третью – 0,007 л 0,001 н. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Вычислите пороги коагуляции электролитов и определите знак заряда частиц золя.

Решение

Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называют порогом коагуляции γ (м моль/л).

Порог коагуляции можно вычислить по формуле:

$$\gamma = \frac{C \cdot V_{\text{эл.}} \cdot 1000}{V_{\text{эл.}} + V_3},$$

где C – молярная концентрация эквивалента электролита, моль - экв/л, или его нормальность; $V_{\text{эл.}}$, V_3 – соответственно объем электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции электролитов:

$$\gamma_1 = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = 166,7 \text{ ммоль / л};$$

$$\gamma_2 = \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = 5,45 \text{ ммоль / л},$$

$$\gamma_3 = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = 0,41 \text{ ммоль / л}.$$

Добавляемые электролиты – NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – содержат катионы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности и анион NO_3^- . Наименьший порог коагуляции у $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Получить золь гидроксида железа (III).
2. Определить знак заряда коллоидной частицы золя методом капиллярного анализа и написать формулу мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
3. Определить порог коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ОПЫТ № 1.

Получение золя гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В конической колбе на 250 мл на электрической плитке с закрытой спиралью или снабженной асбестовой прокладкой нагреть до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключить и по каплям пипеткой влить в воду 5 мл концентрированного раствора хлорида железа (III) FeCl_3 . (Концентрированный раствор FeCl_3 готовит лаборант: 50 мл дистиллированной воды и 50 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). При этом происходит гидролиз хлорида железа (III), в результате чего образуется коллоидный раствор гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированный хлоридом железа (III). Реакция идет по уравнению.



Полученный золь осторожно охлаждают в колбе под краном до комнатной температуры. Затем золь фильтруют через стеклянную воронку, закрепленную в кольцо штатива, через бумажный фильтр, увлажненный водой. Фильтрат собирают в колбу на 250 мл. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете.

ОПЫТ № 2.

Определение знака заряда коллоидной частицы золя гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом капиллярного анализа.

Знак заряда коллоидной частицы окрашенных зелей можно определить методом капиллярного анализа, используя зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их вверх возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров.

В 2 стаканчика объемом 25...50 мл налить – в один 5...10 мл золя гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в другой – столько же дистиллированной воды. В каждый стаканчик опустить по узкой полоске фильтровальной бумаги размером (1x10) см. Верхние концы полосок приколоть кнопками к

деревянной планочке, закрепленной в лапке штатива. Полоски должны быть опущены в воду и золь на одну и ту же глубину и не должны касаться стенок стаканчиков. Через 3...5 минут наблюдают высоту поднятия воды и коллоидного раствора.

Сделать заключение о заряде коллоидной частицы и написать формулу мицеллы.

ОПЫТ № 3.

Определить порог коагуляции золя гидроксида железа (III).

Золь гидроксида железа (III) был получен методом гидролиза хлорида железа (III) FeCl_3 при некотором избытке FeCl_3 .

На основании формулы мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ укажите, какие ионы электролита-коагулятора должны оказать коагулирующее действие.

Для определения порога коагуляции золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ используют растворы трех электролитов с одинаковыми катионами и разными анионами.

Чтобы определить пороги коагуляции золя, готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией.

В штативе для пробирок устанавливают три ряда пробирок, одинаковых по размеру и желателно градуированных в миллилитрах. Один ряд пробирок (6 штук) для одного электролита, второй ряд – для другого электролита и третий ряд – для третьего электролита.

В определенную пробирку каждого ряда наливают заданный объем дистиллированной воды и раствора электролита в соответствии с таблицей 2. Растворы электролитов и воды отмеряют пипеткой или используют градуированные пробирки и мерные цилиндры на 10 мл.

Заполнение пробирок ведут следующим образом: сначала во вторые пробирки всех трех рядов наливают по 1 мл дистиллированной воды, в третьи – по 2 мл дистиллированной воды и т.д.

Затем в пробирки каждого ряда добавляют растворы электролитов в убывающем количестве 5, 4, 3, 2, 1 и 0,5 мл. Затем быстро (по возможности одновременно), во все пробирки каждого ряда добавляют по 5 м золя. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 минут.

За это время готовят контрольный раствор золя гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сливанием в пробирке 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

Наблюдают за растворами в пробирках, чтобы не пропустить момент начала коагуляции золя.

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемые пробирки, по моменту помутнения золя при наблюдении сверху или по образованию укрупненных агрегатов при наблюдении в проходящем свете сбоку.

В таблице 2 отмечают коагуляцию в соответствующих пробирках каждого ряда знаком плюс, отсутствие коагуляции – знаком минус.

Таблица 2

Коагуляция золя гидроксида железа под влиянием электролитов

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, γ , ммоль/л	Номера пробирок					
	Электролит	Ион		1	2	3	4	5	6
1.	3,0 М КСl								
2.	0,005 М K ₂ SO ₄								
3.	0,0005 М K ₃ [Fe(CN) ₆]								
Объем, мл	Дистиллированная вода			0	1	2	3	4	4,5
	Раствор электролита			5	4	3	2	1	0,5
	Золь гидроксида железа (III)			5	5	5	5	5	5

После проведения опыта рассчитать порог коагуляции золя гидроксида железа Fe(OH)₃ для каждого электролита-коагулятора.

Порог коагуляции выражается в миллимолях на литр золя. Суммарный объем растворов в каждой пробирке 10 мл, следовательно концентрация золя в каждой пробирке одинакова. Если C – молярная концентрация раствора электролита, V – минимальное количество миллилитров этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя, то $C \cdot V$ дает нам число миллимолей электролита, добавленного к 10 мл золя. Для пересчета на 1 л золя CV надо умножить на 100, тогда порог коагуляции равен: $\gamma = C \cdot V \cdot 100$ (ммоль/л).

Найти соотношение порогов коагуляции и сопоставить полученные данные с правилом значности Шульце-Гарди.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие системы называются коллоидными?
2. Какие коллоидные растворы называются золями?
3. Какие золи называются лиофобными и лиофильными?

4. В чем заключается отличительная особенность гидрофобных и гидрофильных зольей?
5. Какие существуют методы получения коллоидных систем?
6. Каково строение и механизм образования коллоидной мицеллы?
7. Что называется коагуляцией коллоидных систем?
8. Дайте определение понятиям «кинетическая» и «агрегативная» устойчивость зольей.
9. Под влиянием каких факторов может наступить коагуляция зольей? Назовите важнейший из них.
10. Как определить ион-коагулятор электролита для того или иного зольей?
11. Приведите формулировку правила значности Шульце-Гарди.
12. Что понимают под термином «порог коагуляции»?

Лабораторная работа № 8

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы термического анализа.

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под действием тепла в химических соединениях или, в случае многокомпонентных систем, между отдельными компонентами. Термические процессы, будь это химические реакции, изменение агрегатного состояния или фазовые превращения, всегда сопровождаются изменением внутреннего теплосодержания системы ΔH (энтальпии процесса). Превращение влечет за собой либо поглощение тепла (эндотермические процессы), либо выделение тепла (экзотермические процессы). Такие тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Превращение во многих случаях связано с изменением массы, которая достаточно точно может быть определена при помощи термогравиметрического анализа.

Метод дифференциально-термического анализа.

Принцип дифференциально-термического анализа (ДТА) ведет начало с 1887 года от Ле Шателье, впервые применившего этот метод для испытания глинистых минералов. Практическое выполнение его измерений было довольно примитивным и значительно отличалось от нынешнего.

Основной принцип дифференциально-термического анализа состоит в том, что образец и термически инертное тело (эталон) нагревают одновременно в одних и тех же условиях с заданной постоянной скоростью. В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее в данном температурном интервале никаких термических превращений.

Аппараты ДТА имеют обычно три термопары. Одна из термопар измеряет температуру печи, две другие, помещенные в эталон и исследуемый образец, измеряют разность температур между образцом и эталоном (дифференциальная запись). Измерение температуры обычно производят при помощи градуированного по температуре милливольтметра и чувствительного гальванометра. Разность между образцом и эталоном регистрируют в координатах ΔT – время, где ΔT – разность температур между точками образца и эталона. Если предположить, что приток тепла к эталону и образцу одинаков, то T является постоянной величиной. Пока в исследуемом образце не происходит никаких превращений, регистрирующий прибор будет записывать «нуль» или основную линию термограммы (т.е. только температуру печи).

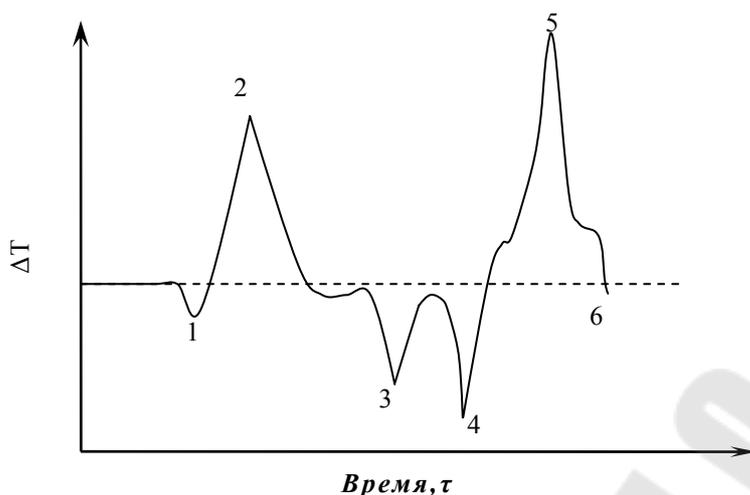


Рис. 1. Схематическая дифференциальная кривая $\Delta T = \phi(\tau)$; пики соответствуют основным термическим превращениям полимеров: 1 - стеклование; 2 - «холодная» кристаллизация; 3 - переход кристалл-кристалл; 4 - плавление; 5 - окисление; 6 - деструкция.

Когда в образце происходит физическое превращение или химическая реакция, сопровождающиеся энергетическими изменениями, квазистационарный нагрев образца нарушается и изменение разности температур между образцом и эталоном будет записано как отклонение от основной линии термограммы в ту или иную сторону относительно «нулевого положения». На получаемой дифференциальной кривой экзотермическим эффектам обычно соответствуют пики, расположенные над основной линией, а эндотермическим – пики под основной линией. На рис.1 показана схематическая дифференциальная термограмма полимера.

Таким образом, с помощью термограммы можно получить следующую информацию: 1 - область температур, в которой происходит превращение; 2 - знак изменения теплового эффекта-энтальпии ($\pm\Delta H$) при этом превращении; 3 - величину и скорость изменения энтальпии. Основанием для количественной оценки теплового эффекта является площадь, ограниченная кривыми ДТА и основной линией. Такой метод количественной оценки является корректным, но весьма неточным и затруднительным. Точность количественной оценки теплового эффекта по кривым ДТА составляет 5...10 %.

Метод термогравиметрии.

Сущность термогравиметрии (ТГ) заключается в периодическом нагревании, охлаждении и взвешивании исследуемого вещества.

Образец исследуемого вещества нагревается до все более высокой температуры. После каждого нагрева до определенной температуры образец охлаждается и взвешивается с аналитической точностью. Внося результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурам, в координатную систему «температура-масса» и соединив серию полученных точек в

линию, получаем термогравиметрическую кривую. Такой метод является длительным и неточным, хотя он до сих пор еще используется для измерений ориентировочного характера и если нет термовесов.

Применение термовесов делает этот метод более точным и быстрым. Принцип работы термовесов следующий: испытуемое вещество помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов. Тигель нагревают электрической печью так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температуру печи измеряют с помощью находящейся в ней термопары и с применением милливольтметра. Периодически через каждые $5 \dots 10^{\circ}\text{C}$ фиксируют на весах массу образца. Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую. Если изменение массы регистрируется автоматически, то кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени. Так как предполагается, что повышение температуры печи равномерно во времени, то эти кривые идентичны. На основании кривой ТГ можно судить, как изменялась масса испытуемого вещества при нагревании, какие превращения произошли и как они связаны с изменением массы. Точность метода $0,1 \dots 0,5\%$. Метод позволяет производить точные стехиометрические и процентные расчеты.

На рис.2 изображена термограмма оксалата кальция, которая показывает, что при нагревании этого вещества происходят следующие превращения:



Показано, при каких температурах произошли эти превращения, и как они были связаны с изменением массы образца.

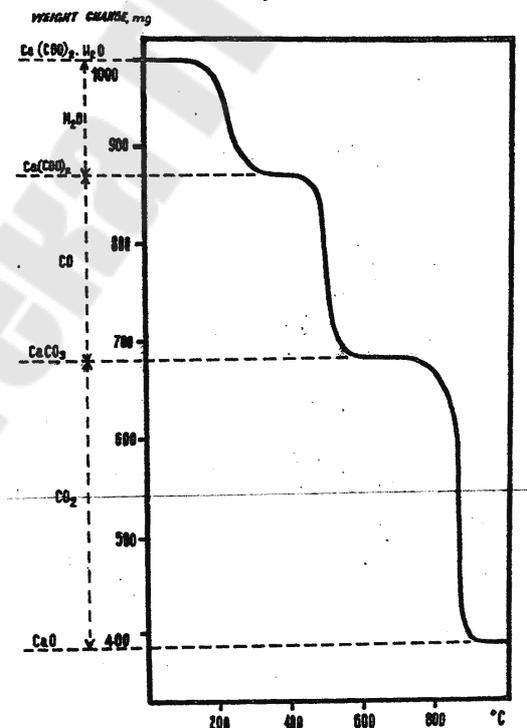


Рис. 2. Термограмма оксалата кальция

Метод дериватографического анализа.

В течение нескольких десятилетий методы дифференциально-термического анализа и термогравиметрии применялись лишь в отдельности, так как не было приборов, позволяющих объединить эти методы.

Дериватограф представляет собой сложный термоаналитический прибор, с помощью которого в одном исследуемом образце одновременно измеряется температура, изменение массы образца, скорость изменения массы и изменение энтальпии вещества.

Внешний вид дериватографа ОД-102 системы Паулик-Паулик-Эрдеи (Венгрия) показан на рис. 3.

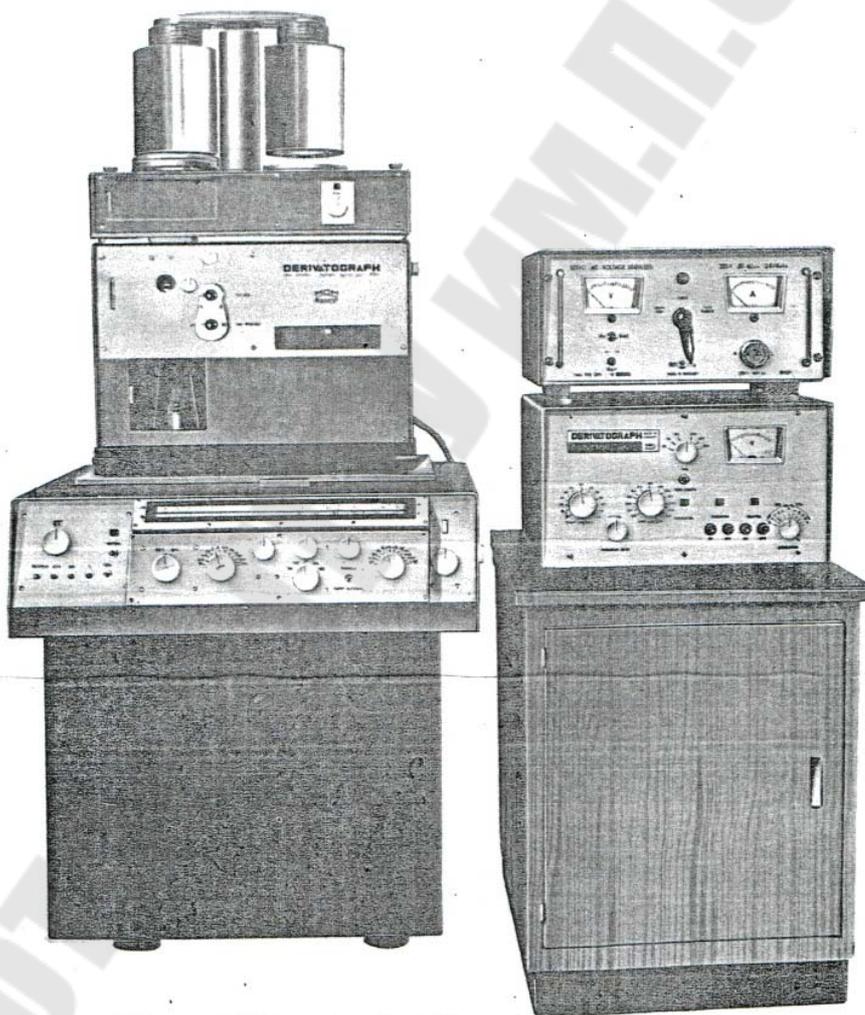


Рис. 3. Дериватограф

Основными узлами дериватографа являются: блок весов, печь, блоки управления печью, регистрирующие устройства. Прибор работает автоматически. Равномерность нагрева печи обеспечивается программным управлением. Нагрев печи производится с различной скоростью ($0,5 \dots 50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Максимальная температура печи 1500⁰С. Печей – две. Они могут опускаться, подниматься и поворачиваться вокруг оси автоматически.

В приборе имеются три термопары, на которые устанавливаются специальные тигли. На одну термопару, измеряющую температуру печи, устанавливают тигель с инертным веществом. Две другие термопары опираются на коромысло весов; на одну из этих термопар помещают тигель с исследуемым веществом, а на другую – тигель с таким же количеством инертного вещества. Инертным веществом обычно является прокаленный оксид алюминия Al_2O_3 . Тигли могут быть специальные керамические или платиновые. Платиновые тигли бывают большие и маленькие. Прибор приспособлен также для проведения нагрева исследуемого вещества в атмосфере инертного газа. Для исследования используются образцы в виде порошка или измельченных частиц.

Аналитические весы с воздушным демпфером и три особо чувствительных гальванометра измеряют в сущности термические изменения массы и тепловые эффекты испытываемой пробы и записывают их на светочувствительную бумагу.

При помощи дериватографа при использовании одного образца можно одновременно определить изменение массы (кривая 1 – ТГ), скорость изменения массы (кривая 4 – ДТГ), тепловые эффекты (кривая 3 – ДТА) и изменение температуры (кривая 2 – Т) исследуемого образца. Типичные кривые, получаемые на дериватографе, приведены на рис.4. Кривая Т представляет собой наклонную прямую с небольшими перегибами.

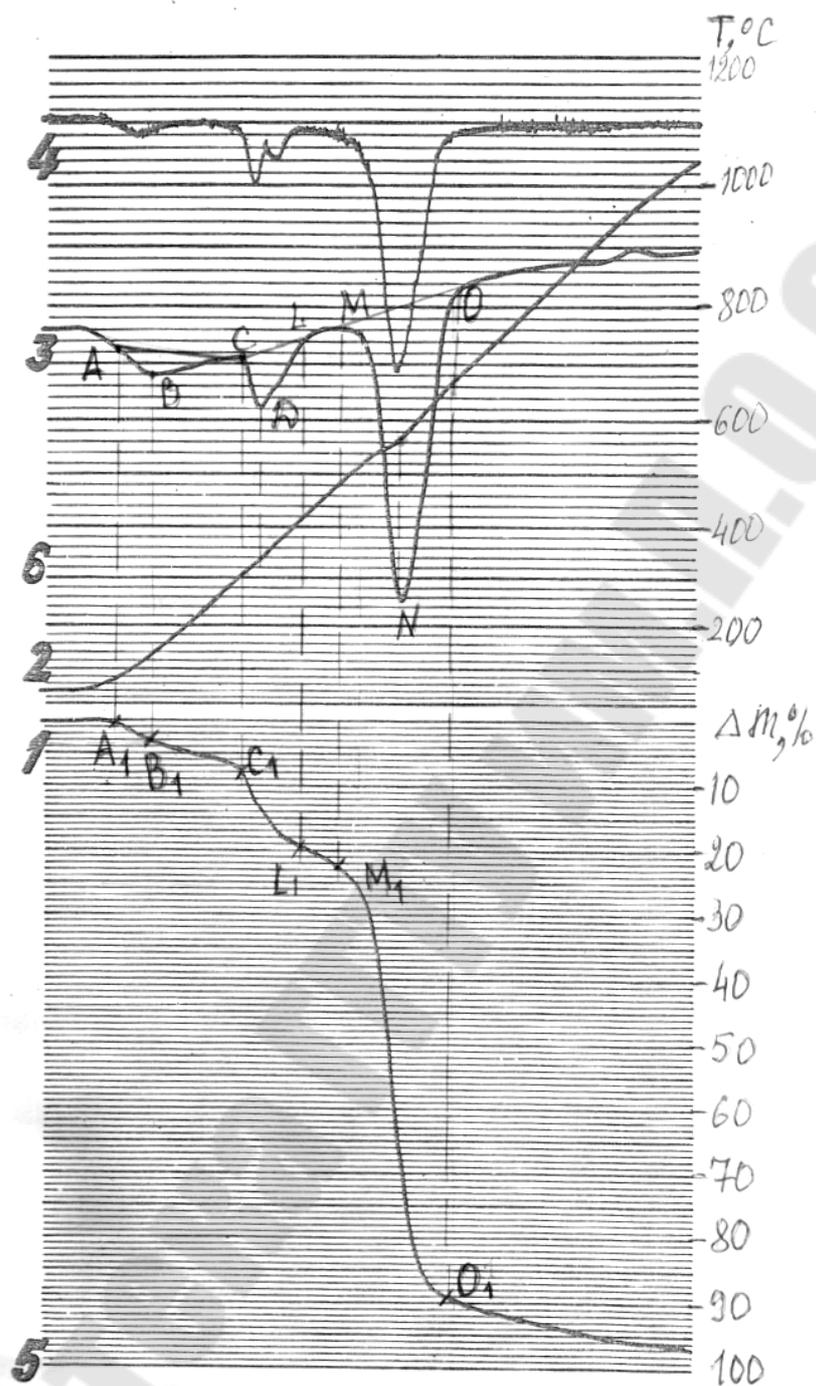


Рис. 4. Дериватограмма исследуемого вещества

Анализ дериватограмм сводится к следующему: на кривой ДТА отмечают точки начала, максимума и конца каждого эффекта с указанием температур, отвечающих каждой точке. Температуры находят, проецируя характерные точки на кривую T.

Измерив площади под пиками на кривой ДТА, находят относительные количества теплоты, выделенной или поглощенной при том или ином эффекте. При наличии эталонной термограммы, полученной в условиях, максимально приближенных к исследуемой задаче, тепловые эффекты можно оценить количественно (в Дж/моль · К) для веществ известного состава путем сравнения площади пиков с эталонными тепловыми эффектами.

На кривой ДТГ отмечают эффекты наиболее быстрого изменения массы. По кривой ТГ рассчитывают изменения массы на каждой ступени, анализируя скорость изменения массы вещества в том или ином температурном интервале. Для определения температуры, при которой происходит потеря массы, поступают следующим образом: на кривой ТГ отмечают все точки перегибов; если изменение массы происходит равномерно (без перегибов), то на кривой ТГ через равные отрезки ставят точки; из точек кривой ТГ проводят взаимно перпендикулярные линии, проецируя точки ТГ на шкалу масс и на линию температуры Т. Массовые величины отсчитывают по шкале масс. Пики ДТА и ДТГ помогают в определении точного места окончания процесса потери массы.

ПРИМЕР

Проанализируем дериватограмму, показанную на рис. 4.

Нагрев образца исследуемого вещества проводился до 1050⁰С. Анализ кривой ДТА (кр.3) показывает, что при нагревании данного образца наблюдаются три эндотермических максимума: 1-й максимум при температуре 140⁰С (точка В), 2-ой – при 340⁰С (точка Д) и третий – при 560⁰С (точка N). Точки А, С, L, М и О характеризуют начало и конец эндотермических процессов. Кривая ТГ (кр.1) показывает изменение массы исследуемого вещества. Анализ кривой ТГ свидетельствует о термическом разложении (деструкции) образца исследуемого вещества. Начало деструкции соответствует 80⁰С (точка А₁). В точке В₁ разлагается 4% вещества, в точке С₁-8%, в точке L₁-20%, в точке М₁-22% и в точке О₁-90%. Площади, ограниченные кривыми ABC, CDL и MNO, показывают величины тепловых эффектов данных процессов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Ознакомиться с принципом работы дериватографа ОД-102. Научиться исследовать термические превращения в материале по дериватограммам.

Методика работы на дериватографе

Подготовка дериватографа к измерению заключается в том, что в чистый отожженный платиновый или керамический тигель помещают нужную навеску исследуемого вещества (не более 0,1 г). В другой такой

же тигель помещают такое же количество по массе и по объему инертного вещества (Al_2O_3). Оба тигля устанавливают в прибор на торцы вертикально стоящих фарфоровых трубок с термопарами.

Взвешивание в приборе производят по правилам взвешивания на аналитических весах, световой сигнал ТГ устанавливают на нулевое деление. Перед взвешиванием проверяют чувствительность весов согласно инструкции к прибору. Тигли накрывают кварцевым стаканом и опускают печь так, чтобы стакан находился в середине печи. Далее устанавливают желаемые чувствительности гальванометров ДТГ и ДТА. Предел измерения гальванометра Т устанавливают на ту температуру, до которой будет вестись нагрев.

В барабан заправляют (при красном свете) светочувствительную фотобумагу эмульсионным слоем вверх, закрывают барабан кожухом и устанавливают в дериватограф. Устанавливают нужную скорость нагрева и время, за которое печь нагреется до выбранной температуры.

Устанавливают нулевое положение световых указателей: световой указатель гальванометра Т устанавливают на температуру окружающей среды (температуру окружающей среды указывает термометр, установленный в корпусе дериватографа); световой указатель гальванометра ДТА – на середину температурной шкалы; указатель ДТГ – на нулевое деление весовой шкалы.

Калибровку диаграммной бумаги по массе и по температуре проводят с помощью штриховального шаблона (в соответствии с инструкцией). Калибровку диаграммной бумаги можно проводить перед началом измерений или после окончания измерений.

При подготовке дериватографа к проведению измерений необходимо строго соблюдать последовательность всех операций (в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора), при ее нарушении начинает действовать зуммер, сигнализирующий об ошибочном действии.

После того как дериватограф будет подготовлен к измерению, дезарретируют весы, включают гальванометры, ручку барабана ставят на нуль, включают двигатели регуляторов напряжения и регистрирующего устройства. Включают печь и осветительные лампы ТГ, ДТГ, Т и ДТА.

По окончании эксперимента, после полного оборота регистрирующего барабана раздается сигнал зуммера, свидетельствующий об окончании программы эксперимента. Окончив эксперимент, выключают двигатель регистрирующего барабана, тумблер нагрева печи, осветительные лампы, все гальванометры и арретируют весы. После этого регистрирующий барабан с откалиброванной диаграммной бумагой вынимают из прибора и поднимают печь. Светочувствительную бумагу вынимают из барабана в помещении при красном свете и проявляют в проявителе для фотобумаги. После прояв-

ки бумагу сушат при комнатной температуре и затем расшифровывают полученные данные по кривым дериватограммы.

ЗАДАНИЕ

Получить от преподавателя дериватограмму, охарактеризовать и отметить на кривых дифференциально-термического и термогравиметрического анализа температуры физико-химических превращений и объяснить изменения, происходящие при нагревании данного вещества.

На кривой ДТА отметить точки начала, максимума и конца каждого теплового эффекта, определить соответствующие им температуры. Указать характер реакции, имеющий место в данном температурном интервале (экзо- или эндотермическая реакция).

Результаты внести в таблицу 1.

Таблица 1

Температура начала эффекта $T_n, ^\circ\text{C}$	Температура максимума $T_m, ^\circ\text{C}$	Температура конца эффекта $T_k, ^\circ\text{C}$	Характер реакции

По кривой ТГ определить изменение массы вещества на каждой ступени, проанализировать скорость изменения массы в каждом температурном интервале.

Результаты исследований внести в таблицу 2.

Таблица 2

Температура начала эффекта $T_n, ^\circ\text{C}$	Температура конца эффекта $T_k, ^\circ\text{C}$	Изменение массы $\Delta m, \text{г}$	Скорость Изменения массы, $\Delta m / \tau$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность дифференциально-термического анализа?
2. В чем сущность термогравиметрии?
3. Какие возможности для термического анализа дает дериватограф?
4. Какие процессы можно изучать с помощью дериватографии?

Лабораторная работа № 9

АДСОРБЦИЯ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Тела с очень большой поверхностью при соприкосновении с газовой или жидкой фазой способны поглощать часть газа или вещества, растворенного в жидкости. Явление поглощения одним веществом других веществ называется сорбцией. Однако поглощение не всегда имеет одинаковый характер: поглощаемое вещество может диффундировать вглубь поглотителя, распространяясь по всему объему. Такой вид сорбции называют абсорбцией. Если поглощаемое вещество химически взаимодействует с поглотителем, то сорбционный процесс принято называть хемосорбцией. Сорбционный процесс, происходящий только на поверхности раздела фаз и сопровождающийся концентрированием вещества на этой поверхности, называется адсорбцией. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом, а поглощаемое вещество – адсорбатом.

Количество адсорбированного вещества определяется избытком вещества на границе раздела фаз. Избыток вещества в молях, отнесенный к 1 м² поверхности адсорбента, называется адсорбцией, обозначается буквой Γ и рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{S} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right], \quad (1)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации адсорбата, моль/л;

S – поверхность адсорбента, м².

Если поверхность адсорбента неизвестна (пористые твердые поглотители), то количество адсорбированного вещества относят к 1 кг адсорбента:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right], \quad (2)$$

где m – количество адсорбента, кг.

Механизм адсорбции на поверхности твердых тел пока до конца не выяснен. Адсорбцию объясняют тем, что поверхность твердой фазы неоднородна. Поверхность адсорбента имеет активные центры, на которых происходит адсорбция. Природа адсорбционных сил различна. Различают физическую (или Ван-дер-Ваальсову) адсорбцию, происходящую под действием адгезионных сил и хемосорбцию, происходящую в результате образования химических связей. Физическая адсорбция обратима. Процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией.

Величина адсорбции зависит от свойств поглотителя, поглощаемого вещества, температуры, давления газа или концентрации раствора.

Зависимость адсорбции от давления газа или содержания адсорбируемого вещества в растворе (его концентрации) при данной температуре выражается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}, \quad (3)$$

где Γ и Γ_{∞} – количества адсорбированного вещества (моль) на 1 м² поверхности адсорбента (Γ – в момент адсорбционного равновесия; Γ_{∞} – максимально возможная); C – молярная концентрация раствора в момент адсорбционного равновесия, K – отношение скоростей десорбции и адсорбции.

При адсорбции вещества из газовой фазы величина концентрации в уравнении (3) заменяется пропорциональной ей величиной давления P :

$$P = K \cdot C,$$

где K – константа, зависящая от химической природы и физического состояния адсорбента и адсорбата.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра выражает зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата при условии отсутствия взаимодействия между адсорбированными молекулами (сильно разбавленные растворы).

Графическое изображение изотермы дано на рис. 1.

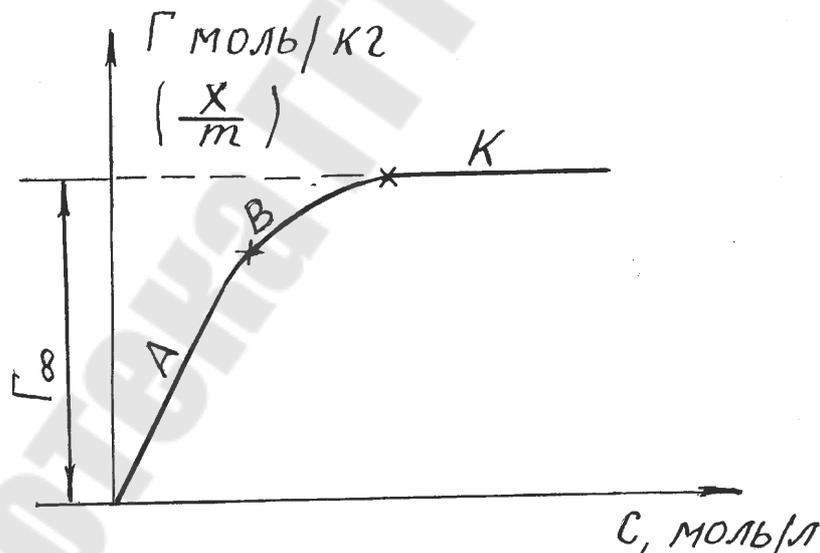


Рис. 1

Если концентрация адсорбата мала (отрезок **A**), то ее значением в знаменателе (3) можно пренебречь, и уравнение Лэнгмюра примет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{1}{K} C \quad (4)$$

При более высоких концентрациях адсорбата (отрезки **B** и **K**) для

описания зависимости величины адсорбции от концентрации адсорбата используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{X}{m} = a \cdot C^n, \quad (5)$$

где X – количество поглощенного вещества; m – масса поглотителя; C – равновесная концентрация раствора; a и n – константы, характерные для данного процесса адсорбции, причем величина $n \leq 1$.

Если на оси ординат откладывать значения $\frac{X}{m}$, а на оси абсцисс – C , то получим кривую, вид которой изображен на рис. 1. Эта кривая аналогична изотерме адсорбции Лэнгмюра.

Для участка А величина $\frac{X}{m}$ в первом приближении прямо пропорциональна C , в этом случае $n \approx 1$. При высоких концентрациях (участок Б) величина $\frac{X}{m}$ будет постоянна и все значения n будут равны нулю. Адсорбция практически не зависит от концентрации.

Если прологарифмировать уравнение (5), то оно примет вид:

$$\lg \frac{X}{m} = \lg a + n \lg c \quad (6)$$

Полученное уравнение есть уравнение прямой (рис. 2). Это графическое изображение логарифмического вида уравнения Фрейндлиха. Оно позволяет определить константы a и n в уравнении (5).

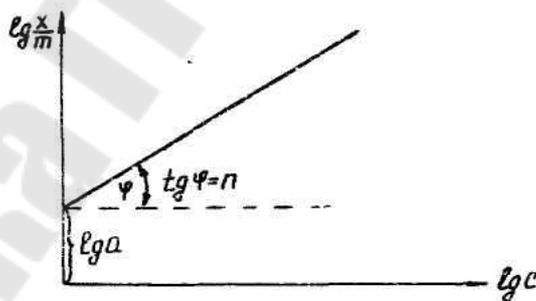


Рис. 2

Процесс адсорбции зависит не только от природы адсорбента, но и от природы адсорбируемого вещества. Из смеси различных веществ преимущественно адсорбируется вещество, обладающее большей поверхностной активностью. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, понижающие поверхностное натяжение. Поверхностно-активными веществами являются органические соединения, молекулы которых содержат одновременно и полярную группу ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$ и т.д.) и неполярную углеводородную цепь. Такие молекулы называются дифильными. Дифильные молекулы, попадая в воду, стремятся выйти на поверхность раздела

фаз. Концентрируясь самопроизвольно (т.е. адсорбируясь), молекулы ПАВ понижают поверхностное натяжение водных растворов ПАВ вследствие их адсорбции на поверхности раздела фаз.

Одним из самых распространенных адсорбентов является древесный уголь. Адсорбционные свойства угля могут быть повышены обработкой его паром и различными реактивами при высоких температурах. Такие угли называют активированными или активными. Активный уголь нашел широкое применение в качестве поглотителя в спиртоводочном, сахаро-рафинадном производствах, медицине и т.д. Его используют во всех противогазах для поглощения газов. Поэтому очень важно звать активность угля, его адсорбционную способность.

При погружении поглотителя в жидкость происходит выделение теплоты в результате адсорбции жидкости поверхностью адсорбента. Этот тепловой эффект называют теплотой смачивания. Теплота смачивания представляет собой энергию, которая выделяется при взаимодействии молекул растворителя с поверхностью адсорбента, т.е. является мерой его поглощающей способности. А поглощающая способность есть мера его активности. Поэтому и определяют активность угля по теплоте смачивания.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: 1. Наблюдать адсорбцию на границе твердой и жидкой фаз.
2. Построить изотерму адсорбции.
3. Найти значение констант a и n в уравнении Фрейндлиха.
4. Ознакомиться с методом определения активности угля термометрическим способом.

ОПЫТ №1. Измерение адсорбции уксусной кислоты на поверхности животного угля

Разбавлением 2 М раствора уксусной кислоты готовят в шести мерных колбах по 150 мл каждого раствора следующих концентраций:

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объем раствора, мл	150	150	150	150	150	150
Концентрация, моль/л	0,012	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400
Объем 2 М раствора, необходимого для приготовления 150 мл раствора, мл	0,90	1,85	3,75	7,50	15,00	30,00

Для приготовления растворов необходимо в каждую колбу внести мерной пипеткой указанное количество 2 М раствора CH_3COOH и долить до метки дистиллированной водой. Колбы с растворами закрывают пробками и перемешивают.

Затем из колб 1, 2, 3 отбирают мерной пипеткой по 50 мл раствора и помещают в колбы для титрования под номерами 1, 2, 3 соответственно. Из колбы 4 мерной пипеткой отбирают 25 мл раствора CH_3COOH и помещают в колбу для титрования под номером 4. Из колбы 5 отбирают для титрования 10 мл раствора, а из колбы 6 – 5 мл раствора. Для того, чтобы во всех колбах осталось одинаковое количество раствора (100 мл) необходимо из колбы 4 мерной пипеткой перенести в склянку для отходов уксусной кислоты 25 мл раствора, из колбы 5 – 40 мл раствора, а из колбы 6 – 45 мл раствора уксусной кислоты.

Для точного определения концентрации кислоты отобранные порции растворов титруют 0,1 М раствором $NaOH$ и определяют объем $NaOH$, пошедший на титрование.

По формуле (7) определяют точные молярные концентрации растворов согласно закону эквивалентов, учитывая что для растворов $NaOH$ и CH_3COOH молярные и нормальные концентрации численно совпадают :

$$M_1 = \frac{V_2 M_2}{V_1}, \quad (7)$$

где M_1 и M_2 – молярные концентрации (моль/л) растворов CH_3COOH и $NaOH$ соответственно; V_1 и V_2 – объемы растворов кислоты и щелочи, взятых для титрования.

На основании полученных данных рассчитывают количество молей уксусной кислоты (C_1), содержащееся в 100 мл растворов. На технических весах взвешивают шесть навесок животного угля, по 3 г каждая. В мерные колбы, содержащие по 100 мл раствора, помещают приготовленные навески животного угля. Колбы закрывают корковыми пробками и встряхивают в течение 10 мин.

Затем отфильтровывают содержимое каждой колбы через бумажные фильтры с помощью фильтровальных воронок.

Отбирают мерной пипеткой из фильтратов пробы в таких же количествах, какие были взяты для первоначального титрования. Определяют титрованием объем 0,1 М раствора $NaOH$, пошедшего на титрование и по формуле (7) рассчитывают молярную концентрацию уксусной кислоты (моль/л).

Рассчитывают количество молей CH_3COOH (C_2), содержащееся в 100 мл раствора после адсорбции. Разность между результатами первого (C_1) и второго (C_2) титрований дает количество уксусной кислоты X , поглощенное 3 г угля из 100 мл раствора:

$$X = C_1 - C_2$$

Полученные результаты заносят в таблицу:

Номер колбы	Примерная концентрация	Точная концентрация, M_1	C_1	C_2	$X = C_1 - C_2$	$\frac{X}{m}$	$\lg M_1$	$\lg \frac{X}{m}$
1								
2								
...								

Строят график зависимости M_1 от $\frac{X}{m}$. Для построения графика на оси абсцисс откладываются значения M_1 , а на оси ординат – значения $\frac{X}{m}$. Полученная кривая и есть изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Для графического определения величины констант a и n (рис. 2) строят график зависимости величины $\lg M_1$ от величины $\lg \frac{X}{m}$.

ОПЫТ №2. Определение теплоты смачивания угля термометрическим способом

В фарфоровую ступку помещают активированный уголь и растирают его пестиком в порошок. В стакан объемом 300 мл помещают толченый уголь (на одну треть стакана). Во второй стакан наливают бензол. Объем бензола должен быть примерно равен объему угля. Измеряют температуру содержимого обоих стаканов. Для этого опускают в оба стакана термометры и через 5 мин определяют температуру содержимого стаканов.

Быстро выливают бензол в стакан с углем и, тщательно перемешивая массу, следят за подъемом температуры. Определяют максимальный подъем температуры.

О качестве угля делают вывод, исходя из следующих значений изменения температуры:

$7^\circ\text{C} \leq \Delta t$ – уголь высококачественный;

$4^\circ\text{C} \leq \Delta t < 7^\circ\text{C}$ – уголь среднего качества;

$\Delta t < 4^\circ\text{C}$ – уголь низкого качества.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие явления называются сорбцией?
2. Какая разница между адсорбцией и абсорбцией?
3. От каких факторов зависит адсорбция?
4. Почему по теплоте смачивания можно судить об активности углей?

Лабораторная работа № 10

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Жидкость занимает промежуточное состояние между газами и твердыми телами. Молекулы жидкости в течение некоторого времени колеблются около какого-то положения равновесия, а затем "перескакивают" в новое положение равновесия. В достаточно малом объеме жидкости в течение времени "оседлой жизни" молекулы, то есть времени, в течение которого молекула колеблется около положения равновесия, сохраняется упорядоченное расположение молекул жидкости. Следовательно, в жидкости существует "ближний порядок" в расположении молекул, и поэтому структуру жидкостей называют квазикристаллической (кристаллоподобной).

При нагревании жидкости время "оседлой жизни" уменьшается и молекулы жидкости приобретают большую подвижность, т.е. обнаруживается текучесть жидкости, и по свойствам жидкость в этом случае ближе к газу.

Между молекулами жидкости существуют межмолекулярные силы взаимодействия. Но т.к. действие этих сил быстро убывает с расстоянием ($\sim 1/R^2$), то, начиная с некоторого расстояния, называемого радиусом молекулярного действия, силами притяжения между молекулами можно пренебречь.

Молекулы, находящиеся внутри жидкости, окружены такими же молекулами со всех сторон. Поэтому каждая молекула испытывает одинаковое притяжение со стороны всех соседних с ней молекул. Для молекул, находящихся от поверхности на расстоянии, превышающем радиус молекулярного действия, равнодействующая всех сил равна нулю.

Молекулы, расположенные вблизи поверхности жидкости на расстоянии меньшем радиуса молекулярного действия, находятся в несколько ином состоянии. Они имеют неодинаковое окружение и равнодействующая сил, действующих на такую молекулу, будет отличной от нуля. Направлена она внутрь жидкости перпендикулярно к ее поверхности (рис. 1).

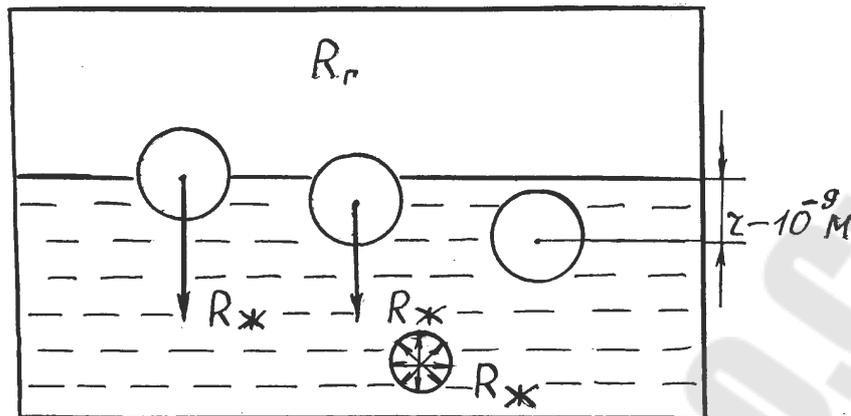


Рис. 1

В результате энергия молекул в поверхностном слое будет отличаться от энергии молекул, находящихся внутри жидкости. Поверхностный слой жидкости создает давление на жидкость, которое называют молекулярным давлением. Сила молекулярного давления направлена внутрь жидкости, т.е. сжимает ее. Разность между энергией всех молекул (обеих сред жидкость-газ) вблизи поверхности раздела и той энергией, которую эти молекулы имели бы, если бы находились внутри жидкости, называют поверхностной энергией.

Для того чтобы увеличить площадь свободной поверхности жидкости, нужно часть молекул, находящихся внутри жидкости, переместить на ее поверхность. А это значит, что необходимо совершить работу против молекулярных сил, втягивающих эти молекулы внутрь жидкости, т.е. увеличить энергию поверхностного слоя жидкости. Эта работа совершается молекулами за счет запаса их кинетической энергии и идет на увеличение потенциальной энергии молекул. При сокращении поверхностного слоя, наоборот, потенциальная энергия молекул поверхностного слоя переходит в кинетическую. Следовательно, поверхностная энергия пропорциональна площади dS поверхности раздела жидкости и газа.

$$U_{нов.} = \sigma \cdot dS \quad (1)$$

Коэффициент σ зависит от природы соприкасающихся сред и от их состояния, называется коэффициентом поверхностного натяжения (КПН) или просто поверхностным натяжением.

КПН измеряется работой, совершаемой молекулярными силами при уменьшении площади свободной поверхности на единицу.

В СИ за единицу измерения поверхностного натяжения принимается такое поверхностное натяжение, при котором молекулярные силы совер-

шают работу в 1 Дж, уменьшая площадь свободной поверхности жидкости на 1 м².

$$[\sigma] = \text{Дж} / \text{м}^2$$

Известно, что положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии. Жидкость, предоставленная сама себе, стремится обладать наименьшим возможным количеством поверхностной энергии. Значит, КПН всегда положителен, иначе соприкасающиеся среды не могли бы существовать в разделенном виде – их поверхность раздела стремилась бы к неограниченному увеличению. Обе среды стремились бы взаимно перемещаться.

Но, т.к. $\sigma > 0$, то поверхность раздела двух сред всегда стремится уменьшиться. Именно поэтому капельки жидкости стремятся принять сферическую форму: при заданном объеме шар обладает наименьшей из всех тел поверхностью. Этому стремлению противодействует влияние сил тяжести, но для маленьких капелек это влияние мало, и их форма близка к сферической. В условиях невесомости такой же будет форма любой свободной массы жидкости.

КПН можно представить и как силу поверхностного натяжения, приходящуюся на единицу длины. Представим себе пленку жидкости, натянутую на проволочную рамку, одна сторона которой длиной l может перемещаться (рис. 2)



Рис. 2

Т.к. поверхность жидкости стремится к минимальному значению, то на проволочную рамку будет действовать сила, которую на подвижной части рамки можно измерить. Эта сила определяется производной от поверхностной энергии по координате X вдоль направления действия силы:

$$F = \frac{dU_{\text{пов.}}}{dX} = \sigma \frac{dS}{dX} \quad (2)$$

Но площадь поверхности пленки $S = l \cdot X$, поэтому:

$$F = \sigma \cdot l$$

Это и есть сила, действующая на отрезок l рамки и обусловленная поверхностным натяжением одной из сторон пленки (рис. 2). Таким образом, на линию, ограничивающую поверхность жидкости, действуют силы, направленные перпендикулярно этой линии по касательной к поверхности жидкости, и КПН может быть определен как сила, отнесенная к единице длины поверхности, ограничивающей какую-либо часть свободной поверхности. Следовательно, в качестве единицы измерения σ можно брать 1 Н/м (СИ).

Энергетическое и силовое выражения σ эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. Так, для воды при 298 К $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Для большинства жидкостей КПН убывает с увеличением температуры по закону:

$$\sigma_t = \sigma_0(1 - \beta t),$$

где β – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

При критической температуре поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость-пар становится равным нулю, т.е. исчезает различие между жидкостью и паром.

Поверхностное натяжение имеется и на границе раздела твердой фазы, но слабые поверхностные силы не могут изменить форму тела, поэтому поверхностное натяжение у твердых тел при обычных условиях проявляется слабо. Поэтому прямое измерение коэффициента поверхностного натяжения твердых тел очень затруднено.

КПН различен для различных жидкостей. Он зависит от рода жидкости, температуры, степени чистоты поверхности и т.д. Он является одним из важнейших молекулярных параметров жидкостей. Существуют различные методы его определения: метод отрыва кольца от поверхности жидкости, метод Ребиндера, метод поднятия жидкости в капиллярах и др.

а) Метод Ребиндера (метод наибольшего давления пузырьков газа).

Этот метод основан на том, что давление P , при котором пузырек газа пробивает поверхностный слой жидкости, прямо пропорционально поверхностному натяжению:

$$P = A\sigma$$

или

$$\sigma = \frac{1}{A}P,$$

где A – коэффициент пропорциональности, зависящий от прибора.

Чтобы исключить определение этого коэффициента, в том же приборе проводят опыт с дистиллированной водой, для которой:

$$\sigma_{H_2O} = \frac{1}{A}P_{H_2O}.$$

Взяв отношение $\frac{\sigma}{\sigma_{H_2O}}$ получим:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{H_2O}} = \frac{A \cdot P}{A \cdot P_{H_2O}}$$

Сократим это выражение на величину A :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{H_2O}} = \frac{P}{P_{H_2O}} \quad \text{или} \quad \sigma = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{P}{P_{H_2O}} \quad (3)$$

Т.к. давление определяется по одному и тому же манометру для воды и для исследуемых растворов, то величину давления в формуле (3) можно заменить величиной высоты столба жидкости в манометре (h). Тогда

формула примет вид:

$$\sigma = \frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}} h \quad (4)$$

Отношение $\frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}}$ называют константой капилляра, которая для данного прибора является величиной постоянной:

$$K_{\kappa} = \frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}} \quad (4a)$$

тогда

$$\sigma = K_{\kappa} \cdot h \quad (4б)$$

б) Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения.

Принцип определения КПН данным методом заключается в определении массы капли, вытекающей из капилляра, в момент ее отрыва.

Отрыв капли наступает, когда масса ее будет на ничтожно малую величину превышать силу поверхностного натяжения. С небольшой погрешностью можно считать, что в момент отрыва масса капли уравновешивается поверхностным натяжением. Тогда задача сводится к определению массы капли. Пусть имеем жидкость с объемом V , число капель в этом объеме – n , плотность жидкости – ρ , ускорение силы тяжести – g . Тогда масса одной капли жидкости (m) будет равна:

$$m = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}$$

Поверхностное натяжение равно $2\pi \cdot r \cdot \sigma$, где r – радиус капилляра.

Следовательно:

$$\frac{V \cdot \rho \cdot g}{n} = 2\pi \cdot r \cdot \sigma$$

Величина $2\pi \cdot r$ для данного прибора постоянна, обозначим ее через K . Тогда:

К. Тогда:

$$\frac{V \cdot \rho \cdot g}{n} = K \cdot \sigma$$

$$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{K \cdot n} \quad (5)$$

Для чистой дистиллированной воды, вытекающей из этого капилляра и в таком же объеме:

$$\sigma_{H_2O} = \frac{V \cdot \rho_{H_2O} \cdot g}{K \cdot n_{H_2O}}, \quad (6)$$

где ρ_{H_2O} – плотность воды; n_{H_2O} – число капель воды.

Разделив уравнение (5) на уравнение (6), получим:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{H_2O}} = \frac{\rho \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n}$$

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{\rho \cdot n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot n} \quad (7)$$

в) Метод отрыва кольца.

Сущность этого метода заключается в том, что измеряются силы, которые необходимо приложить, чтобы оторвать тонкое металлическое кольцо от поверхности жидкости. Чтобы оторвать кольцо от поверхности жидкости, к нему нужно приложить некоторую силу F . Отрыв кольца, т.е. разрыв пленки жидкости, происходит по наружной и внутренней окружностям кольца, диаметры которого соответственно равны d_1 и d_2 (рис. 3)

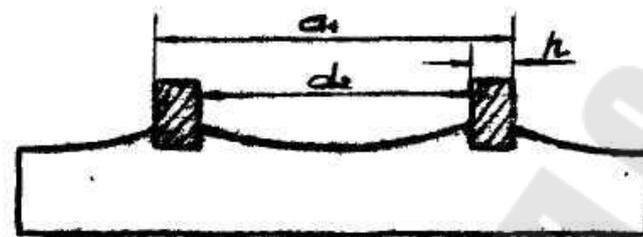


Рис. 3

Общая длина линии разрыва α равна:

$$\alpha = \pi \cdot d_1 + \pi \cdot d_2 \quad (8)$$

Если толщина стенки кольца равна h , то внутренний диаметр равен наружному без удвоенной толщины стенок кольца, т.е.:

$$d_2 = d_1 - 2h \quad (9)$$

Подставляя значения из формулы (9) в формулу (8), получаем:

$$\alpha = \pi d_1 + \pi(d_1 - 2h) = 2\pi(d_1 - h)$$

Т.к. КПН равен силе, действующей на единицу длины соприкосновения, то:

$$\sigma = \frac{F}{\alpha} = \frac{F}{2\pi(d_1 - h)} \quad (10)$$

Измерив силу F , необходимую для отрыва кольца от поверхности жидкости, можно легко рассчитать КПН по формуле (10).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Измерить поверхностное натяжение различными методами.

ОПЫТ № 1. Измерение поверхностного натяжения методом Ребиндера.

Схема прибора Ребиндера показана на рис. 4.

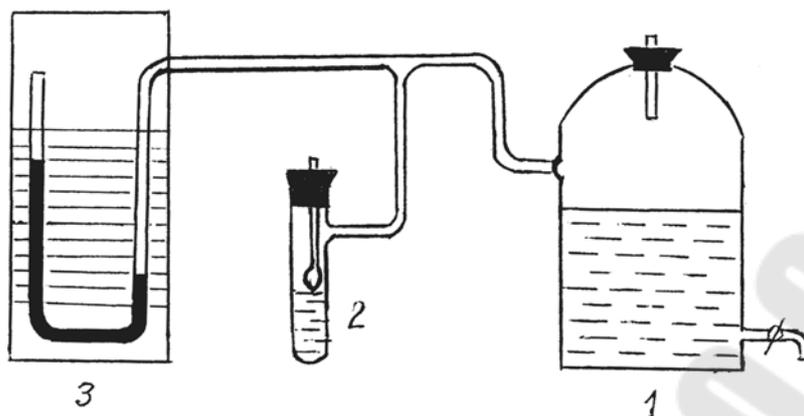


Рис. 4

1. Аспиратор для создания разряжения в системе.
2. Сосуд Ребиндера, состоящий из капилляра и пробирки с исследуемым раствором.
3. Манометр.

Промывают сосуд Ребиндера хромовой смесью и дистиллированной водой. Удаляют из капилляра остаток воды прикосновением к фильтровальной бумаге. Затем в сосуд Ребиндера помещают такое количество дистиллированной воды, чтобы капилляр только касался поверхности жидкости, слегка приподнимая ее. Проверяют герметичность прибора, закрывая пальцем наружное отверстие капилляра Ребиндера и одновременно открывая aspirator. Через некоторое время aspirator закрывают и следят за показаниями манометра. Если показания не меняются в течение 30 секунд, то прибор собран герметично.

Открывают кран, создают такое разряжение в системе, чтобы через капилляр пузырьки воздуха проходили со скоростью 1-2 в секунду. (Пользоваться для изменения вакуума только краном aspirатора). По манометру определяют максимальную разность уровней жидкости h (мм водяного столба).

Проводят три-четыре измерения величины h . Прodelьвают опыт для **спирта, ацетона, глицерина** в предложенной последовательности.

Но формуле (4б) рассчитывают поверхностное натяжение спирта, ацетона, глицерина. Для этого рассчитывают константу капилляра по формуле (4а). Значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта находят в справочнике. Результаты исследований заносят в таблицу 1.

Таблица 1

$t^{\circ}C =$		$\sigma_{H_2O} =$		$K_k = \frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}}$		σ (Дж / м ²)	
Вещество	h , мм водяного столба				опыт-ное	таблич-ное	
	1	2	3	Среднее зна-чение			
Спирт							
Ацетон							
Глицерин							
Вода							
Бензол							

ОПЫТ № 2. Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом.

Используют прибор, называемый сталагмометром (рис. 5).

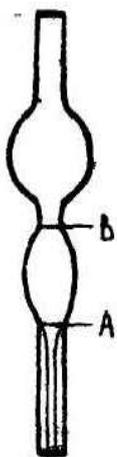


Рис. 5

Для определения числа капель жидкости в объеме AB и вычисления КПН жидкости, укрепляют сталагмометр в вертикальном положении с помощью штатива. Присоединяют к верхнему отверстию сталагмометра резиновую грушу, с помощью которой заполняют прибор исследуемой жидкостью так, чтобы уровень ее находился выше отметки B . (Пузырьков воздуха в сталагмометре быть не должно!).

Отсоединяют резиновую грушу и производят подсчет числа капель жидкости в объеме AB сталагмометра.

Продельывает опыт по определению числа капель 3 раза для дистиллированной воды.

Продельывает опыты для растворов сахара, $CuSO_4$, $NaCl$ и рассчитывают поверхностное натяжение для этих растворов по формуле (7).

Значение σ_{H_2O} , значение плотности растворов жидкостей для расчета берут из справочника.

Полученные данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Вещество	Концентрация	t , $^{\circ}C$	ρ , г/см ³ ,	n , шт.	σ , Н/м

ОПЫТ № 3. Определение коэффициента поверхностного натяжения методом отрыва кольца.

Опыт проводят с помощью прибора, изображенного на рис. 6.

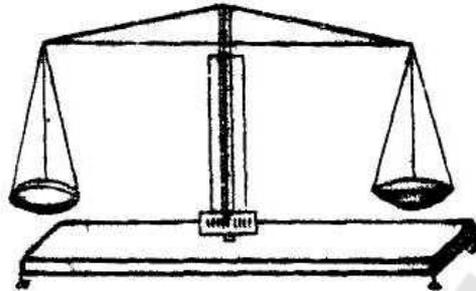


Рис. 6

Прибор представляет собой аналитические весы, у которых на одно коромысло вместо чашки подвешено тонкое алюминиевое кольцо, причем масса кольца с подвеской должна быть равна массе снятой чашки. Для определения силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности жидкости, проверяют равновесие весов, переводя их поворотом ручки арретира в рабочее положение. Берут чашку Петри с исследуемой жидкостью и подводят к кольцу до соприкосновения с ним. Чашку весов нагружают разновесами таким образом, чтобы однократное увеличение массы их было минимальным. Определяют массу разновесов, при которой кольцо еще не отрывается от жидкости. Опыт повторяют 3 раза для каждой исследуемой жидкости.

Рассчитывают КПН по формуле (10) и результаты заносят в таблицу 3.

$\Delta\sigma_{1,2,3}$ определяют по формуле: $\Delta\sigma_{1,2,3} = |\sigma_{cp} - \sigma_{1,2,3}|$

Таблица 3

Вещество	$d_1 =$			$h =$				
	F_1	F_2	F_3	σ_1	σ_2	σ_3	$\sigma_{cp} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$	$\Delta\sigma_{cp} = \frac{\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3}{3}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. Как поверхностное натяжение зависит от температуры?
3. Единицы измерения поверхностного натяжения.
4. Какими методами можно измерить поверхностное натяжение, в чем их суть?

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М. : Химия, 1978 г.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М. : Metallurgia, 1976 г.
3. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М. : Машиностроение, 1971 г.
4. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии. – Минск : Вышэйшая школа, 1974 г.
5. Практикум по физической химии. – Под ред. Н.К.Воробьева. - М. : Химия, 1975 г.
6. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. : Высшая школа, 1988 г.
7. Балезин С.А. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. – М. : Просвещение, 1980 г.
8. Практические работы по физической химии / Под ред. Мищенко К.П. и др. – Л. : Химия, 1982 г.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М. : Высшая школа, 2003 г.
10. Краткий справочник физико-химических величин. – Л. : Химия, 1974 г.
11. Неверов А.С. Физическая и коллоидная химия. – Гомель : Бел ГУТ, 1988 г.
12. Методические указания к лабораторным занятиям по курсу «Физическая химия» для студентов спец. 0502. – Гомель : Гомельский политехнический институт, 1982 г.
13. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. – М. : 1966 г.
14. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М. : Высшая школа, 1988 г.
15. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М. : Высшая школа, 1990 г.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии : Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов – М. : 1988 г.
17. Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М. : Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1991 г.
18. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высшая школа, 1991 г.
19. Руководство по эксплуатации дериватографа. – Фирма «МОМ», Будапешт.
20. Тофпенек Р.Л., Соколов Ю.В. Лабораторный практикум по дисциплине «Теория и технология плавки» раздел «Физико-химические основы литейного производства». – Мн. : БГПА, 1996 г.
21. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М. : Высшая школа, 1991 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	3
2. Лабораторная работа №1. Определение молярной массы растворенного вещества и степени электролитической диссоциации криоскопическим метдом.....	4
3. Лабораторная работа №2. Определение теплоты растворения и теплоты гидратации соли.....	13
4. Лабораторная работа №3. Скорость химических реакций, химическое равновесие.....	27
5. Лабораторная работа №4. Определение энергии активации химических реакций.....	37
6. Лабораторная работа №5. Измерение константы скорости реак- ции.....	45
7. Лабораторная работа №6. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями.....	48
8. Лабораторная работа №7. Получение коллоидных растворов и определение порога коагуляции зелей.....	55
9. Лабораторная работа №8. Дериватографический анализ веществ.....	66
10.Лабораторная работа №9. Адсорбция.....	75
11. Лабораторная работа №10. Измерение поверхностного натяже- ния.....	81
12. Литература.....	90
13. Содержание.....	91

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Практическое пособие
по выполнению лабораторных работ
для студентов специализации 1-36 02 01 04
«Организация и управление
литейным производством»
дневной формы обучения

Авторы-составители: **Дервояд** Нинель Александровна
Александрова Тамара Ивановна
Кенько Лариса Алексеевна
Прищепов Александр Михайлович
Русов Владимир Павлович

Подписано в печать 06.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 5,35. Уч.-изд. л. 6,11.

Изд. № 100.

E-mail: ic@gstu.gomel.by

<http://www.gstu.gomel.by>

Отпечатано на цифровом дуплекаторе
с макета оригинала авторского для внутреннего использования.

Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П.О. Сухого».

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.