

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

И.А. Екимова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Методические указания
по выполнению практических и лабораторных занятий
для магистрантов направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника

Томск
2022

УДК 544.2: 620.1.08

ББК <https://classinform.ru/bbk.html>

Авторский знак <https://www.triumph.ru/html/serv/avtorskij-znak.html>

Рецензент:

Синогина Е.С., заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности технологического факультета ФГБОУ ВО «Томский государственный педагогический университет», доцент, канд. физ.-мат. наук

Составитель:

И.А. Екимова

Екимова, Ирина Анатольевна

Физико-химические методы контроля материалов и изделий: методические указания по выполнению практических и лабораторных занятий для магистрантов направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника / И.А. Екимова. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2022. – 64 с.

Настоящие методические указания по дисциплине «Физико-химические методы контроля материалов и изделий» предназначено для магистрантов направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, составлено с учетом требований федерального государственного образовательного стандарта высшего образования (ФГОС ВО 3++).

Материал пособия охватывает все основные разделы курса «Физико-химические методы контроля материалов и изделий»: химическая термодинамика, химическое и фазовое равновесия, термодинамика растворов, электрохимия, химическая кинетика, поверхностные явления и дисперсные системы, растворы высокомолекулярных соединений. Каждая глава начинается с теоретического введения, за которым следуют план и содержание занятия, теоретический материал для подготовки, примеры решения типовых задач, контрольные вопросы и задания для самостоятельной проверки знаний. В пособие включены описания и руководства по выполнению практических и лабораторных работ.

Одобрено на заседании каф. КУДР протокол № 234 от 05.03.2022 г.

УДК 544.2: 620.1.08

ББК <https://classinform.ru/bbk.html>

© Екимова И.А., 2022

© Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»	5
1.1 Тема №1: «Первый закон термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термохимия»	5
1.2 Тема №2: «Тепловой эффект реакции нейтрализации»	7
1.3 Тема №3: «Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы»	9
2 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ»	12
2.1 Тема №1: «Химическое равновесие»	12
2.2 Тема №2: «Химическая термодинамика. Химическое равновесие»	13
3 ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ»	16
4 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ»	19
4.1 Тема №1: «Коллигативные свойства растворов»	19
4.2 Тема №2: «Двойные жидкие системы»	21
5 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»	23
5.1 Тема №1: «Электрическая проводимость растворов»	23
5.2 Тема №2: «ЭДС. Потенциометрия»	25
5.3 Тема №3: «Электрическая проводимость растворов. ЭДС. Потенциометрия»	29
6 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»	32
6.1 Тема: «Химическая кинетика – часть 1»	32
6.2 Тема: «Химическая кинетика – часть 2»	35
7 ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМЕ «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»	39
7.1 Тема: «Каталитические процессы» (практическое занятие)	39
8 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ»	42
8.1 Тема №1: «Адсорбционные процессы на границе газ - жидкость»	42
8.2 Тема №2: «Адсорбционные процессы на границе твердое тело - раствор»	45
8.3 Тема №3: «Адсорбционные процессы на границе жидкость – жидкость. Эмульсии»	46
9 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ»	48
9.1 Тема №1: «Строение мицеллы лиофобных золь. Электрокинетические явления»	48
9.2 Тема №2: «Устойчивость, коагуляция и стабилизация лиофобных золь»	51
9.3 Тема №3: «Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем»	54
9.4 Тема №4: «Дисперсные системы»	56
10 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ»	60
10.1 Тема №1: «Набухание ВМС»	60
10.2 Тема №2: «Вязкость растворов ВМС»	61
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	64

Введение

Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы контроля материалов и изделий» предназначено для магистрантов направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, составлено с учетом требований федерального государственного образовательного стандарта высшего образования (ФГОС ВО 3++).

Материал пособия охватывает все основные разделы курса «Физико-химические методы контроля материалов и изделий»: химическая термодинамика, химическое и фазовое равновесия, термодинамика растворов, электрохимия, химическая кинетика, поверхностные явления и дисперсные системы, растворы высокомолекулярных соединений. Каждая глава начинается с теоретического введения, за которым следуют план и содержание занятия, теоретический материал для подготовки, примеры решения типовых задач, контрольные вопросы и задания для самостоятельной проверки знаний.

Предполагаемые вопросы, примеры и задачи различаются по степени сложности, но полностью соответствуют программе курса «Физико-химические основы методов контроля материалов и изделий».

Изучив теоретические основы физической химии, выполнив лабораторный практикум и освоив алгоритмы решения практических задач, магистранты смогут понять сущность методов контроля материалов и изделий, а также сделать правильный выбор комплекса методов контроля для решения профессиональных задач.

1 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»

1.1 Тема №1: «Первый закон термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термохимия»

Первый закон термодинамики – закон сохранения энергии. Он устанавливает взаимосвязь между количеством поглощенной энергии, изменением внутренней энергии и совершаемой системой механической работой. Закон Гесса является частным случаем закона сохранения энергии и служит основой термохимии – учения о тепловых эффектах химических реакций. Термохимические данные используются в теоретической химии при вычислении энергии химических связей в молекулах, в инженерной практике – для составления тепловых балансов физико-химических процессов и для расчета констант равновесия. Закон Гесса позволяет использовать энтальпии сгорания веществ для суждения об энергии их окисления.

Таблица 1.1 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Первый закон термодинамики и его приложение к химическим процессам. Термохимия»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Основные понятия физической химии. 2. Первый закон термодинамики. 3. Термохимия. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов реакции.
4.	Решение задач на определение экзо- и эндо- эффектов химических реакций.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Основные понятия физической химии.

1.1 Что такое система?

1.2 Какие системы называются изолированными, закрытыми, открытыми?

1.3 Как можно описать состояние системы?

1.4 Чем отличаются термодинамические параметры состояния от термодинамических функций?

1.5 Каким свойством обладают функции состояния? Приведите примеры функций состояния.

1.6 Что такое функция процесса?

2. Первый закон термодинамики.

2.1 Математическая запись и формулировки первого закона термодинамики.

2.2 Из каких видов энергии складывается запас внутренней энергии?

2.3 На основании чего утверждается, что внутренняя энергия является функцией состояния?

2.4 Какие формы передачи энергии от одной системы к другой или от системы к окружающей среде предусматривает первый закон? Чем отличаются формы передачи энергии друг от друга?

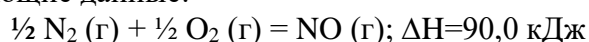
2.5 Что представляет собой вечный двигатель первого рода и почему он невозможен?

3.Термохимия. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов реакций.

- 3.1 Что называется тепловым эффектом реакции?
- 3.2 Чем занимается термохимия?
- 3.3 Сформулируйте и докажете закон Гесса при постоянном объеме и постоянном давлении.
- 3.4 Что такое энтальпия образования? Как рассчитываются тепловые эффекты реакций по энтальпиям образования?
- 3.5 Что такое энтальпия сгорания? Как рассчитываются тепловые эффекты реакций по энтальпиям сгорания?
- 3.6 Сущность метода алгебраического сложения.
- 3.7 Как строят термохимические схемы?

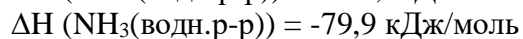
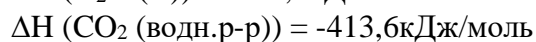
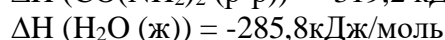
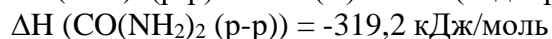
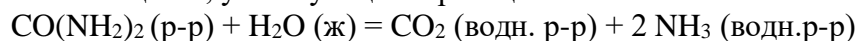
Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задач с вариантом решения.

Задача 1. Определите тепловой эффект реакции $4\text{NO} (\text{г}) = 2\text{N}_2\text{O} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$, используя следующие данные:



Ответ: $\Delta\text{H}= -196,0 \text{ кДж}$

Задача 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидролиза мочевины, одного из важнейших продуктов жизнедеятельности организма, при 298 К, если известны стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в реакции:



Ответ: $31,6 \text{ кДж/моль}$.

Контрольные материалы:

1. Проверочная работа по теме «Основные понятия химической термодинамики»

- 1.1. Дайте определение термодинамической системы.
- 1.2. Что означает: открытые термодинамические системы?
- 1.3. Какие термодинамические параметры Вы знаете?
- 1.4. Какие термодинамические процессы в зависимости от условий протекания различают?
2. Проверочная работа по теме «I закон термодинамики» (пример билета)
- 2.1. Что такое система? Какие системы называются изолированными, закрытыми, открытыми?
- 2.2. Какие термодинамические функции называются функциями состояния? Приведите примеры функций состояния.
- 2.3. I закон термодинамики; формулировки, математическая запись, смысл внутренней энергии.
- 2.4. Закон Гесса. Его доказательство при V-const.
- 2.5. Что такое энтальпия образования? Расчет тепловых эффектов по энтальпиям образования.
- 2.6. Исходя из тепловых эффектов реакций окисления As_2O_3 (тв) кислородом и озоном:
 $\text{As}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{As}_2\text{O}_5 (\text{тв}) - 261 \text{ кДж}$
 $3\text{As}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 2\text{O}_3 (\text{г}) = 3\text{As}_2\text{O}_5 (\text{тв}) - 1070 \text{ кДж}$, вычислите теплоту превращения кислорода в озон.

1.2 Тема №2: «Тепловой эффект реакции нейтрализации»

Цель занятия:

1. Освоить метод калориметрического определения тепловых эффектов химических процессов.
2. Определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.
3. Подтвердить справедливость закона постоянства теплот нейтрализации.
4. Рассчитать ошибку эксперимента.

План и содержание занятия представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – План и содержание занятий

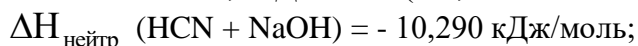
№п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Тепловой эффект реакции нейтрализации»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Как экспериментально определить тепловой эффект реакции? 2. Что такое теплота образования? Расчёт тепловых эффектов по теплотам образования. 3. Что такое теплота сгорания? Расчёт тепловых эффектов по теплотам сгорания. 4. Сформулируйте закон постоянства теплот нейтрализации. Для каких систем он справедлив?
4.	Выполнение лабораторной работы. Оформление отчета.
5.	Выходной контроль: проверка отчетов лабораторной работы.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

Теоретический материал для подготовки к занятию:

Одним из признаков химического взаимодействия между компонентами системы является изменение ее энергии. Для сопоставления изменения энергии при различных реакциях пользуются величиной теплового эффекта реакции.

Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциируют на ионы. Теплота нейтрализации эквивалентных количеств сильных кислот и оснований при достаточном разбавлении одна и та же и приблизительно равна $-57,2$ кДж/моль.

Если кислота, основание или оба компонента - слабые электролиты, то в этом случае протекают два процесса: процесс диссоциации слабого электролита и процесс нейтрализации, и теплота нейтрализации отлична от $-57,2$ кДж/моль ($-13,66$ ккал/моль). Например,



Порядок выполнения работы:

Измерение теплового эффекта производится в сосуде Дьюара. Калориметрический опыт делят на три периода:

1. Предварительный период – 5 минут.
2. Главный период – время протекания изучаемого процесса.
3. Заключительный период – 5 минут.

Определение постоянной калориметра.

Перед измерением тепловых эффектов необходимо определить постоянную калориметра (K).

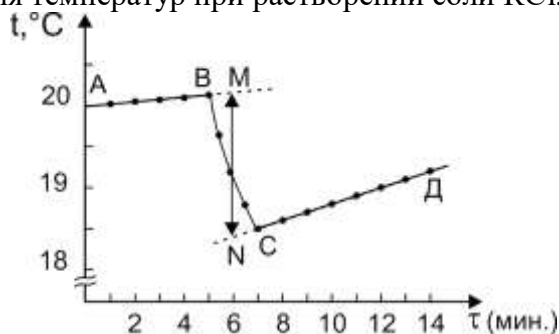
K – количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1° . Эта постоянная зависит от теплоемкости всех составных частей калориметра. При нагревании калориметра на Δt потребуются тепла: $\Delta H = K \cdot \Delta t$

Постоянную калориметра можно определить по известной теплоте растворения какой-либо соли (KCl , KNO_3 , NH_4Cl и др.).

Для определения константы калориметра наливают в сосуд Дьюара 500 мл воды. На технических весах берут навеску соли KCl 0,2 моль (14,90 г) с точностью до 0,01 г.

1. Предварительный период. Начинают перемешивать воду мешалкой и записывают показания термометра через каждую минуту в течение 5 минут.
2. Главный период. Быстро высыпая соль в воду при перемешивании, фиксируют изменение температуры через 0,5 мин до полного растворения соли.
3. Заключительный период. Отсчет температуры производят через 1 мин в течение 5 минут.

На основании полученных данных строят график $t^\circ = f(\tau)$ для определения действительного изменения температур при растворении соли KCl .



АВ – предварительный период, ВС – главный период, СД – заключительный период
Рисунок 1 Зависимость изменения температуры растворения соли KCl от времени.

Чтобы определить Δt , главный период опыта делят на 2 части и через середину восстанавливают перпендикуляр. Далее кривые АВ и СД продолжают до пересечения с этим перпендикуляром. Расстояние между полученными точками MN соответствует тому изменению температуры, которое имело бы место, если бы удалось сократить до нуля продолжительность главного периода и устранить в тот период влияние теплообмена с окружающей средой. Отрезок MN будет равен действительному изменению температуры Δt . Постоянная калориметра определяется по уравнению:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{раств-я}}(KCl) \cdot m_{KCl}}{\Delta t \cdot M(KCl)},$$

где $\Delta H_{\text{раств-я}}(KCl) = 18,3$ кДж/моль = 4,37 ккал/моль при $20^\circ C$ ($\Delta H_{\text{раств-я}}(KCl)$ – теплота растворения 1 моль KCl);

m_{KCl} – масса навески KCl , г;

$M(KCl)$ – молярная масса KCl , г/моль.

Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

В сосуд Дьюара наливают 250 мл раствора $NaOH$ с концентрацией 2 моль/л и измеряют температуру щелочи в течение 5 минут. Затем сюда же приливают 250 мл раствора HCl с концентрацией 2 моль/л. Перемешивая раствор, измеряют температуру в главном и заключительном периодах по описанной выше методике. Затем строят график зависимости

температуры реакции нейтрализации от времени и графическим путем определяют Δt нейтрализации. Тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{нейтрализации}} = \frac{K \cdot \Delta t_{\text{нейтр}}}{C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}}$$

где $\Delta H_{\text{нейтрализации}}$ – теплота нейтрализации, кДж/моль;
 $C_{\text{щ}}$ – концентрация щелочи, моль/л;
 $V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, л;
 K – константа калориметра, кДж/град.

Расчет ошибки эксперимента:

Абсолютная ошибка:

$$D = \left| \frac{\text{полученное значение} - \text{истинное значение}}{\text{полученное значение}} \right|$$

Относительная ошибка:

$$D_o = \frac{D}{\text{истинное значение}} \cdot 100\%$$

1.3 Тема №3: «Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы»

Цель занятия:

Как известно, первый закон термодинамики устанавливает соотношение, связывающее внутреннюю энергию системы с количеством теплоты и совершенной работы, т.е. позволяет составить энергетический баланс процесса. Однако первый закон не рассматривает вопросов, связанных с возможностью протекания и направлением процессов. Так, с помощью закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты реакций, как протекающих самопроизвольно, так и вообще реально не существующих.

Смысл и значение второго закона термодинамики заключается в том, что он устанавливает: какие из возможных процессов могут самопроизвольно протекать в данной системе при данных условиях; какая полезная работа при этом может быть получена; каков предел самопроизвольного течения процессов, т.е. каково состояние равновесия систем при заданных условиях, чтобы данный процесс мог протекать в нужном направлении и в требуемой степени. Перечисленные вопросы имеют большое значение для решения многочисленных научных и технологических задач. План и содержание занятия представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3– План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Второй закон термодинамики. 2. Понятие химического равновесия. 3. Термодинамические потенциалы. 4. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа.
4.	Решение задач на определение самопроизвольности протекания химических реакций.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистрантам необходимо изучить материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Второй закон термодинамики.

- 1.1 Раскройте содержание таких понятий как обратимые, необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Приведите примеры.
- 1.2 Устройство тепловой машины и расчет КПД.
- 1.3 Сделайте вывод второго закона термодинамики и запишите его как для обратимых, так и для необратимых процессов.
- 1.4 Какие существуют формулировки второго закона термодинамики?
- 1.5 Раскройте смысл энтропии.
- 1.6 Использование энтропии как критерия возможности и направленности процесса в изолированных системах.

2. Термодинамические потенциалы.

- 2.1 Почему энтропия не является универсальным критерием возможности и направленности процессов?
- 2.2 Дайте вывод объединенных уравнений первого и второго законов термодинамики.
- 2.3 Покажите, что функция $F = U - TS$ является изохорно-изотермическим потенциалом.
- 2.4 Покажите, что функция $G = H - TS$ является изобарно-изотермическим потенциалом.
- 2.5 Каково изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в ходе самопроизвольного и несамопроизвольного процессов? Изобразите изменение ΔF и ΔG графически.

3. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа.

- 3.1 Запишите уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа и проведите его анализ.
- 3.2 Какие концентрации используются в первом и во втором членах скобки?
- 3.3 В каком случае реакция идет самопроизвольно в прямом направлении?
- 3.4 При каком условии реакция в прямом направлении не идет?
- 3.5 Какому состоянию отвечает условие $\Delta G = 0$ и $\Delta F = 0$?
- 3.6 Как называются потенциалы, если исходные концентрации равны единице?
- 3.7 Что такое химическое сродство, что является мерой химического сродства?
- 3.8 Особенности использования уравнений изотермы реакции Вант-Гоффа:
 - а) все ли реакции, для которых $\Delta G < 0$, идут самопроизвольно в прямом направлении?
 - б) все ли реакции, для которых $\Delta G < 0$, являются обратимыми?
 - в) в каком случае реакция не будет протекать ни при каких условиях?
 - г) можно ли в принципе провести реакцию, для которой $\Delta G > 0$ при указанных условиях?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задач с вариантом решения.

Задача 1. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG°_{298}) для процесса $\text{Na}_2\text{O}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{т})$ по значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях?

Решение. При стандартных условиях и $T=298 \text{ К}$ $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ хим. реакции}}$ можно рассчитать как разность суммарной энергии Гиббса образования продуктов реакции и суммарной энергии Гиббса образования исходных веществ. Необходимые справочные данные:

$$\Delta G_f(\text{NaOH}, \text{т}) = -381,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_f(\text{Na}_2\text{O}) = -378 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_f(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -237 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ хим. реакции}} = 2 \cdot \Delta G_f(\text{NaOH}, \text{т}) - [\Delta G_f(\text{Na}_2\text{O}, \text{т}) + \Delta G_f(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] = 2 \cdot (-381,1) - [-378 + (-237)] = -147,2 \text{ кДж}.$$

Значение $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$, поэтому самопроизвольное протекание реакции возможно.

Ответ: $\Delta G_f = -147,2 \text{ кДж}$.

Задача 2. Изменение энергии Гиббса реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равно $\Delta G^{\circ}_{298} = -474,46 \text{ кДж}$. Не проводя термодинамические расчеты, определите, за счет какого фактора

(энтальпийного или энтропийного) протекает эта реакция при 298 К и как будет влиять повышение температуры на протекание этой реакции.

Ответ: поскольку протекание рассматриваемой реакции сопровождается существенным уменьшением объема (из 67,2 л (н.у.) газообразных исходных веществ образуется 36 мл жидкой воды), изменение энтропии реакции $\Delta S^0 < 0$. Поскольку ΔG^0_{298} реакции меньше нуля, то она может протекать при температуре 298 К только за счет энтальпийного фактора. Повышение температуры уменьшает равновесный выход воды, поскольку $T \cdot \Delta S^0 < 0$.

Контрольные вопросы:

1. Возможен ли синтез аммиака в стандартных условиях $N_2 + 3 H_2 = 2NH_3$, если энтальпия образования аммиака $\Delta H^0 = -46,2$ кДж/моль, а стандартные энтропии S^0 азота, водорода и аммиака соответственно равны 191,5; 130,5 и 192,6 Дж/моль·К?
2. Реакция $C + H_2O (г) \rightarrow CO + H_2$, используемая в промышленности для получения газообразного топлива, является эндотермической, для неё $\Delta H^0 = 132$ кДж/моль. Суммарное изменение энтропии в этой реакции $\Delta S^0 = 134$ Дж/моль·К. При какой температуре возможно протекание процесса?

2 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ»

2.1 Тема №1: «Химическое равновесие»

Цель занятия:

Понятие химического равновесия - одно из важных при получении многих химических веществ: волокон, красителей, полимерных материалов, лекарственных веществ, аммиака, серной кислоты и других. Многие реакции при получении веществ являются обратимыми, важно смещать равновесие, которое устанавливается в таких реакциях, чтобы увеличить выход продукта реакции. Таким образом, знание о химическом равновесии позволяет управлять химической реакцией.

План и содержание занятия представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Химическое равновесие»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Кинетический вывод закона действующих масс. 2. Выражения констант равновесия для реакций: 1) $2A (г) + B (г) = 2C (г) + D (г)$; 2) $A (г) + 3B (г) = C (г) + D (тв)$. 3. Условия смещения химических равновесий.
4.	Решение задач на химическое равновесие.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. При каких условиях устанавливается химическое равновесие?
2. Выведите уравнение для расчета константы равновесия.
3. Как рассчитывается константа равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций?
4. Какие факторы влияют на константу равновесия?
5. Сформулируйте принцип Ле-Шателье – Брауна и покажите его применение к конкретным реакциям.
6. Что такое K_c и K_p ? Могут ли совпадать их значения?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задачи.

Задача. Критериями возможности, направленности самопроизвольных процессов в системах, в которых масса сохраняется постоянной, служат энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G .

$dG < 0 \rightarrow$ процесс возможен, он необратим.

$dF < 0 \rightarrow$ процесс возможен, он не обратим.

$dG = 0 \rightarrow$ процесс обратим, условия равновесия.

$dF = 0 \rightarrow$ процесс обратим, условия равновесия.

В реальной жизни чаще встречаются изобарно-изотермические процессы, поэтому энергия Гиббса находит более широкое применение. Анализ выражения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ показывает, что изменение энергии Гиббса складывается из энтальпийной составляющей ΔH и энтропийной составляющей $T\Delta S$.

Первый фактор энергетический. Величина ΔG тем отрицательней, чем отрицательней ΔH . Следовательно, самопроизвольному течению процесса способствует его экзотермичность.

Второй фактор – структурный. Отрицательная величина ΔG тем больше, чем положительней ΔS . Значит, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Величина ΔG является как бы равнодействующей этих двух факторов. В зависимости от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ возможны следующие случаи:

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Оба фактора благоприятны, и независимо от величин ΔH , ΔS и T процесс протекает в прямом направлении.

2. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, оба фактора неблагоприятны. Независимо от абсолютных величин ΔH , ΔS и T , процесс в прямом направлении не протекает.

3. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. Процесс будет протекать в прямом направлении, если благоприятный фактор будет превышать неблагоприятный, т.е. $|T\Delta S| > |\Delta H|$. Самопроизвольному протеканию процесса должно способствовать повышение температуры.

4. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. В данном случае условию самопроизвольного течения процесса $|\Delta H| > |T\Delta S|$ благоприятствуют низкие температуры.

Контрольные материалы:

1. Определите константу равновесия реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2 \text{HCl}(\text{г})$ при 298 К, если тепловой эффект реакции $\Delta H^0 = -92,34 \cdot 10^3$ Дж/моль, а изменение энтропии при условии, что парциальные давления реагирующих веществ поддерживаются равными $1,013 \cdot 10^5$ Па, составляет 20,05 Дж/моль·К.

2. Принцип непрерывности и соответствия. Анализ на их основе кривых охлаждения одно- и двухкомпонентных систем.

3. Константа равновесия, способы её выражения.

4. Принцип Ле-Шателье. Рассмотреть на примерах.

2.2 Тема №2: «Химическая термодинамика. Химическое равновесие»

Цель занятия:

Закрепление и контроль знаний по темам: Химическая термодинамика, Химическое равновесие.

План и содержание занятия представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Химическая термодинамика. Химическое равновесие»: письменная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение основных понятий, законов и закономерностей.
4.	Выполнение билета самостоятельной работы.
5.	Ответы на дополнительные вопросы.
6.	Выходной контроль: проверка решенных билетов.
7.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев вопросы предыдущих занятий:

1. Раскройте содержание таких понятий как обратимые, необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Приведите примеры.
2. Устройство тепловой машины и расчет КПД.
3. Сделайте вывод второго закона термодинамики и запишите его как для обратимых, так и для необратимых процессов.
4. Какие существуют формулировки второго закона термодинамики?
5. Раскройте смысл энтропии.
6. Использование энтропии как критерия возможности и направленности процесса в изолированных системах.
7. Почему энтропия не является универсальным критерием возможности и направленности процессов?
8. Дайте вывод объединенных уравнений первого и второго законов термодинамики.
9. Покажите, что функция $F = U - TS$ является изохорно-изотермическим потенциалом.
10. Покажите, что функция $G = H - TS$ является изобарно-изотермическим потенциалом.
11. Каково изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в ходе самопроизвольного и несамопроизвольного процессов? Изобразите изменение ΔF и ΔG графически.
12. Запишите уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа и проведите его анализ.
13. Какие концентрации используются в первом и во втором членах скобки?
14. В каком случае реакция идет самопроизвольно в прямом направлении?
15. При каком условии реакция в прямом направлении не идет?
16. Какому состоянию отвечает условие $\Delta G = 0$ и $\Delta F = 0$?
17. Как называются потенциалы, если исходные концентрации равны единице?
18. Что такое химическое сродство, что является мерой химического сродства?
19. Особенности использования уравнений изотермы реакции Вант-Гоффа:
 - а) все ли реакции, для которых $\Delta G < 0$, идут самопроизвольно в прямом направлении?
 - б) все ли реакции, для которых $\Delta G < 0$, являются обратимыми?
 - в) в каком случае реакция не будет протекать ни при каких условиях?
 - г) можно ли в принципе провести реакцию, для которой $\Delta G > 0$ при указанных условиях?
20. Что такое система?
21. Какие системы называются изолированными, закрытыми, открытыми?
22. Как можно описать состояние системы?
23. Чем отличаются термодинамические параметры состояния от термодинамических функций?
24. Каким свойством обладают функции состояния? Приведите примеры функций состояния.
25. Что такое функция процесса?
26. Математическая запись и формулировки первого закона термодинамики.
27. Из каких видов энергии складывается запас внутренней энергии?
28. На основании чего утверждается, что внутренняя энергия является функцией состояния?
29. Какие формы передачи энергии от одной системы к другой или от системы к окружающей среде предусматривает первый закон? Чем отличаются формы передачи энергии друг от друга?
30. Что представляет собой вечный двигатель первого рода и почему он невозможен?
31. Что называется тепловым эффектом реакции?
32. Чем занимается термохимия?
33. Сформулируйте и докажите закон Гесса при постоянном объеме и постоянном давлении.
34. Что такое энтальпия образования? Как рассчитываются тепловые эффекты реакций по энтальпиям образования?

35. Что такое энтальпия сгорания? Как рассчитываются тепловые эффекты реакций по энтальпиям сгорания?
36. Сущность метода алгебраического сложения.
37. Как строят термодимические схемы?
38. При каких условиях устанавливается химическое равновесие?
39. Выведите уравнение для расчета константы равновесия.
40. Как рассчитывается константа равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций?
41. Какие факторы влияют на константу равновесия?
42. Сформулируйте принцип Ле-Шателье – Брауна и покажите его применение к конкретным реакциям.
43. Что такое K_{ci} K_p ? Могут ли совпадать их значения?

Контрольные материалы (пример билета):

1. Химическое равновесие. Константа равновесия.
2. Определите константу равновесия реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2 \text{HCl}(\text{г})$ при 298 К, если тепловой эффект реакции $\Delta H^0 = - 92,34 \cdot 10^3$ Дж/моль, а изменение энтропии при условии, что парциальные давления реагирующих веществ поддерживаются равными $1,013 \cdot 10^5$ Па, составляет 20,05 Дж/моль·К.
3. Определить калорийность 350 г пищевого продукта, содержащего 50% воды, 30% белка, 15% жиров и 5% углеводов. Калорийность белков и углеводов составляет 17 КДж/г, калорийность жиров 38,0 КДж/г.
4. Как изменяется энтропия изолированной системы, в которой обратимо кристаллизуется вещество.

3 ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ»

Цель занятия:

На занятии будет рассмотрено равновесие в гетерогенных системах, в которых отсутствует химическое взаимодействие между компонентами, а происходит только переход компонентов из одной фазы в другую.

При изучении фазовых равновесий широко пользуются диаграммами состояния, на которых отражается зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Расшифровка диаграммы состоит в объяснении значений каждой линии, точки, плоскости, а также физического смысла того или иного геометрического образа. Диаграмма состояния, построенная в масштабе по нескольким опытным данным, позволяет определить состояние системы при любых заданных условиях.

План и содержание занятия представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Фазовое равновесие»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Правило фаз Гиббса. 2. Диаграмма состояния воды. 3. Сущность термического анализа и принцип построения по кривым охлаждения диаграммы состояния двухкомпонентной системы. 4. Анализ диаграммы состояния двухкомпонентной системы без химических соединений, твердых растворов и одной эвтектикой. 5. Подсчет числа степеней свободы в поле, на линии и в тройной точке. 6. Кривые охлаждения и построение диаграмм состояния.
4.	Решение задач на фазовое равновесие: расчет степеней свободы. Работа с диаграммами однокомпонентных и двухкомпонентных систем.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Правило фаз Гиббса.

1.1 Что такое система? Какая система называется гетерогенной? Что понимается под фазовым равновесием?

1.2 Запишите правило фаз Гиббса и раскройте смысл понятий: а) составляющее вещество (компонент); б) число независимых компонентов; в) степень свободы.

1.3 Классификация систем: а) по числу компонентов; б) по числу фаз; в) по числу степеней свободы.

2. Диаграмма состояния воды.

2.1 Начертите диаграмму состояния воды и раскройте смысл полей, пограничных линий и тройной точки.

2.2 Подсчитайте число степеней свободы на пограничных линиях, полях, тройной точке.

2.3 Запишите уравнение Клапейрона-Клаузиуса и опишите с его помощью линии испарения, сублимации и плавления.

3. Термический анализ.

3.1 Сущность метода и его разновидности.

3.2 Принципы непрерывности и соответствия.

3.3 Анализ кривых охлаждения одно- и двухкомпонентных систем. Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения.

4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы без химических соединений, твердых растворов и одной эвтектикой.

4.1 Раскройте смысл полей, пограничных линий и эвтектической точки.

4.2 Рассчитайте число степеней свободы в полях, на линиях ликвидуса и солидуса.

4.3 На диаграмме проследите за изменениями в системе заданного состава при её охлаждении: при какой температуре начинается кристаллизация вещества; до какой температуры система остается двухфазной; как меняется состав расплава; при каких условиях начинается совместная кристаллизация компонентов.

4.4 Начертите для рассмотренной системы кривую охлаждения в соответствии с диаграммой состояния.

4.5 Эвтектические смеси, их применение.

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задач с вариантом решения.

Задача 1. Вычислите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из

а) раствора KNO_3 и $NaNO_3$ в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды;

б) раствора KNO_3 и $NaNO_3$ в присутствии льда, кристаллов KNO_3 , $NaNO_3$, паров воды.

Решение: Поскольку между KNO_3 , $NaNO_3$ и водой нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу составляющих веществ, т.е. $K = 3$.

а) в равновесии находятся четыре фазы: раствор, пары воды и две твердые. Поскольку одна фаза паровая, на равновесие влияют T и P , т.е. $n = 2$

$$C = K + n - \Phi = 3 + 2 - 4 = 1$$

Ответ: система моновариантна.

б) число фаз, находящихся в равновесии, равно 5 - пары воды, раствор, лед, кристаллы обеих солей.

$$C = 3 + 2 - 5 = 0$$

Ответ: данная система инвариантна. Это значит, что равновесие существует при строго заданных температуре и концентрациях солей.

Задача 2. Рассчитайте число степеней свободы, которыми обладает система, включающая следующие составные части:

а) раствор сульфата натрия, пары воды;

б) раствор сульфата натрия, кристаллы льда, пары воды.

Решение: Расчет проводят по правилу фаз Гиббса: $C + \Phi = n + K$; $C = n + K - \Phi$

а) Число независимых компонентов (K) равно числу составляющих веществ, т.к. между частями системы нет химического взаимодействия. Части системы представлены двумя химическими формулами, поэтому число независимых компонентов (K) равно двум.

Число фаз в данной системе (Φ) равно двум. Это жидкость и пар.

K числу факторов, влияющих на равновесие (n), относятся температура и давление, т.к. одна из частей системы является газом.

Ответ: число степеней свободы в данной системе (C) равно двум. Система бивариантна – это значит, что можно в определенных пределах изменять две независимые переменные (T , p) без изменения числа и вида равновесных фаз.

б) $K=2$, т.к. части системы представлены двумя химическими формулами, между ними нет химической реакции;

$\Phi=3$ – это раствор, кристаллы и пар;

$n=2$ – это T и p , т.к. одна из частей системы является паром;

Ответ: $C=1$. Система моновариантна, это значит, что можно в определенных пределах можно изменять только одну независимую переменную (T или p) без изменения числа и вида равновесных фаз. Изменение одной переменной влечет за собой изменение состава системы.

Вывод: с увеличением число фаз количество степеней свободы уменьшается. Если в равновесии находится максимально возможное число фаз, число степеней свободы равно нулю.

Контрольные материалы:

1. Какое максимальное число фаз может быть в системе, состоящей из олова и свинца?
2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы без твердых растворов и химических соединений, с одной эвтектикой. Раскрыть смысл полей, пограничных линий, эвтектической точки, определить число степеней свободы. Значение диаграммы.
3. Правило фаз Гиббса. Математическая запись.
4. Раскрыть смысл понятий: составляющее вещество (компонент), независимый компонент, степень свободы, фаза.

4 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ»

4.1 Тема №1: «Коллигативные свойства растворов»

Цель занятия:

Жидкие растворы играют важную роль в природе. Все природные воды (морская, речная, минеральная) являются растворами. Растворы различных солей содержатся в клетках человека, животных и растений. Большое применение имеют растворы в химической технологии, лабораторной практике, медицине, быту.

Жидкие растворы по своей природе, свойствам, характеру взаимодействия между частицами очень разнообразны, поэтому очень трудно создать единую теорию, которая давала бы возможность предсказывать свойства раствора, исходя из свойств чистых компонентов в свободном состоянии и состава раствора. Однако существуют коллигативные свойства, зависящие от количества частиц растворенного вещества и не зависящие от их природы, которые подчиняются ряду законов. Их необходимо учитывать, в частности, в медицинской практике.

План и содержание занятия представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – План и содержание занятий

№ п./п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности студентов к теме занятия «Коллигативные свойства растворов»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Растворы, их классификация. Способы выражения концентрации растворов. 2. Закон Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов. Следствия закона о повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания раствора. 3. Осмос, осмотическое давление, закон Вант-Гоффа.
4.	Решение задач на коллигативные свойства растворов.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Растворы, их классификация. Способы выражения концентрации растворов:

- 1.1 По каким признакам классифицируют жидкие растворы?
- 1.2 Какой компонент раствора называют растворителем?
- 1.3 Какие способы выражения концентрации существуют?
- 1.4 Как рассчитывается молярная доля вещества?
- 1.5 Раскройте содержание понятий: молярная, моляльная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая доля.

2. Закон Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов. Следствия закона о повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания раствора.

- 2.1 Какой компонент раствора создает над ним пар?
- 2.2 Почему понижается давление пара растворителя над раствором?
- 2.3 Запишите закон Рауля для растворов неэлектролитов в двух вариантах.
- 2.4 При каком условии начинается процесс кипения?

- 2.5 Покажите на графике, что раствор большей концентрации закипает при более высокой температуре.
- 2.6 Как рассчитывается повышение температуры кипения?
- 2.7 Смысл эбулиоскопической константы.
- 2.8 При каком условии начинается процесс кристаллизации?
- 2.9 Покажите графически, что понижение температуры замерзания зависит от концентрации раствора.
- 2.10 Расчет понижения температуры замерзания.
- 2.11 Смысл криоскопической константы.
- 2.12 Применение эбулио- и криоскопии.

3. Осмос, осмотическое давление, закон Вант-Гоффа.

- 3.1 Какой процесс называют осмосом? В каких системах он имеет место?
- 3.2 Что такое осмотическое давление? Как оно рассчитывается?
- 3.3 Какие растворы называют изо-, гипо-, гипертоническими?
- 3.4 Как ведет себя клетка в гипо- и гипертоническом растворах?
- 3.5 Практическое применение изо-, гипо-, гипертонических растворов.
- 3.6 Приложение закона Вант-Гоффа к растворам электролитов. Изотонический коэффициент, его смысл, связь со степенью диссоциации.

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задачи с вариантом решения.

Задача 1. Рассчитайте массу воды, в которой надо растворить 6,84 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, чтобы понизить давление насыщенного пара до 248 гПа? Давление насыщенного пара воды при 65 °С равно 250 гПа.

Решение. Согласно закону Рауля

$$(p^0 - p)/p^0 = n_{в-ва}/(n_{в-ва} + n_{р-ля})$$

$$n_{в-ва} = m_{глюкозы}/M_{глюкозы}$$

$$M_{глюкозы} = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180 \text{ г/моль}$$

$$n_{глюкозы} = 6,84/180 = 0,038 \text{ моль}$$

Подставляем известные данные в уравнение:

$$(250 - 248)/250 = 0,038/(0,038 + n_{р-ля}), \text{ отсюда находим}$$

$$n_{р-ля} = 4,712 \text{ моль}$$

$$n_{р-ля} = m_{р-ля} / M_{р-ля}$$

$$m_{р-ля} = n_{р-ля} \cdot M_{р-ля}$$

$$M_{р-ля} = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль}$$

$$m_{р-ля} = 4,712 \cdot 18 = 84,8 \text{ г.}$$

Ответ: глюкозу надо растворить в 84,8 г. воды.

Задача 2. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в растворе, осмотическое давление которого при 25 °С составляет 762,7 кПа ($\alpha=1$, $\rho=1 \text{ г/см}^3$).

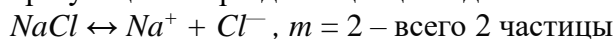
Решение. Хлорид натрия является сильным электролитом. Для растворов электролитов осмотическое давление рассчитывается по уравнению, в которое входит изотонический коэффициент

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации α соотношением

$$i = 1 + \alpha(m - 1),$$

где m - число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.



$$i = 1 + \alpha(m - 1) = 1 + 1(2 - 1) = 2$$

$$M(NaCl) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ К}$$

$$C(\text{NaCl}) = \pi/i \cdot R \cdot T = 762,7 / 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = 0,154 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NaCl}) = n/V = m/M \cdot V$$

$$m(\text{NaCl}) = C \cdot V \cdot M = 0,154 \cdot 1 \cdot 58,5 = 9 \text{ г.}$$

$$M_{\text{раствора}} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1 = 1000 \text{ г.}$$

$$\omega = (m_{\text{в-ва}}/m_{\text{р-ра}}) \cdot 100\%$$

$$\omega = (9/1000) \cdot 100 = 0,9 \%$$

Ответ: Массовая доля хлорида натрия в растворе равна 0,9 %.

Контрольные материалы

- 1 Закон Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов. Следствие закона о повышении температуры кипения раствора.
- 2 Экстракция. Закон Нернста. Расчет количества вещества, оставшегося в растворе после n экстракций.
- 3 Общее давление пара над смесью бензола и толуола равно $8691,1 \text{ Н/м}^2$ при $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислить мольные доли бензола и толуола в жидкой смеси при указанной температуре, если $p^0(\text{C}_6\text{H}_6) = 15758,6 \text{ Н/м}^2$, а $p^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 4892,9 \text{ Н/м}^2$.
- 4 Какова масса растворенного вещества:
 - а) в 200 см^3 $0,1 \text{ М}$ раствора H_2SO_4 ;
 - б) в 500 г 3% раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

4.2 Тема №2: «Двойные жидкие системы»

Цель занятия:

В производственных условиях довольно часто приходится иметь дело со смесями жидкостей, которые характеризуются: а) полной взаимной растворимостью (этанол-вода); б) ограниченной взаимной растворимостью (анилин-вода); в) полной нерастворимостью (эфирные масла-вода).

Фазовые диаграммы систем (а) строят в координатах «давление пара-состав» при постоянной температуре или «температура-состав» при постоянном давлении. Диаграммы такого типа имеют большое практическое значение в процессе разделения смеси путем перегонки.

Фазовые диаграммы систем (б) строят в координатах «температура-состав системы». Анализ диаграмм позволяет судить о влиянии температуры на взаимную растворимость жидкостей, о составе равновесных слоев, об условиях, при которых система становится однородной.

Для систем (в) характерно, что температура кипения смеси ниже температуры кипения чистых компонентов. На этом основана перегонка с водяным паром. Системы (в) используются при экстракции.

Перечисленные методы разделения жидких систем, извлечения веществ из жидких смесей и их очистки (перегонка, экстракция, перегонка с водяным паром) нашли широкое применение в химической, пищевой, фармацевтической промышленности а также для решения медико-биологических задач.

План и содержание занятия представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Двойные жидкие системы»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов:

	Системы с полной взаимной растворимостью компонентов. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Нерастворяющиеся жидкости
4.	Решение задач по теме «Двойные жидкие системы». Работа с диаграммами состояния.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Системы с полной взаимной растворимостью компонентов.

1.1 Идеальные двойные жидкие системы. Вывод формулы для расчета полного давления пара над системой. Закон Рауля. Диаграмма состояния идеальной системы.

1.2 Отклонения от законов идеальности, их причины.

1.3 Диаграммы состояния: «давление-состав», «температура-состав», их анализ. Законы Коновалова. Азеотропные смеси.

1.4 Перегонка как метод разделения жидких смесей на исходные компоненты. Ректификация, её использование для получения медицинского спирта.

2. Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

2.1 Диаграмма состояния «температура-состав»: смысл полей, пограничных линий, подсчет числа степеней свободы в полях и пограничной линии.

2.2 Влияние температуры на растворимость компонентов. Верхняя и нижняя критические температуры расслоения.

2.3 Правило Алексеева.

3. Нерастворяющиеся жидкости.

3.1 Перегонка с водяным паром, её особенности

3.2 Получение ароматных вод.

3.3 Третий компонент в двухслойной жидкой системе. Закон распределения Нернста.

3.4 Экстракция. Вывод формулы для расчета количества вещества, оставшегося после экстракции.

Контрольные материалы:

1. На диаграмме состояния идеальной двойной жидкой системы возьмите систему состава N_i , обогащенную компонентом В. Покажите, каковы парциальные давления компонентов А и В и каково полное давление пара.

2. Какой компонент называется более летучим? Покажите на диаграмме «температура-состав», что пар, равновесный с жидкой фазой, обогащен более летучим компонентом.

3. Почему при постоянном давлении нельзя перегонкой разделить азеотропную смесь на исходные компоненты?

4. С помощью диаграммы состояния докажите, что в системах 3-его типа азеотроп при перегонке выделяется в жидкой фазе.

5. Влияет ли состав системы с ограниченно растворимыми компонентами на состав равновесных фаз при постоянной температуре?

6. Какая экстракция эффективнее: однократная или дробная?

7. Даны две жидкости, ограниченно растворимые друг в друге, причем взаимная растворимость уменьшается при повышении температуры. Изобразите диаграмму состояния этой системы. Как называется критическая точка на этой диаграмме?

8. При 313К давления паров дихлорэтана и бензола соответственно равны $2,066 \cdot 10^4$ Па и $2,433 \cdot 10^4$ Па. Считая, что система подчиняется закону Рауля, определите состав смеси, которая будет кипеть при давлении $2,267 \cdot 10^4$. Под каким давлением закипит смесь с содержанием бензола 40%?

5 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

5.1 Тема №1: «Электрическая проводимость растворов»

Цель занятия:

Учение об электрической проводимости растворов является частью большого раздела науки – электрохимии. Измеряя электрическую проводимость растворов, можно определять основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, степень и константу диссоциации слабого электролита, ионное произведение воды, влажность различных объектов (например, зерна), степень минерализации вод, почв и грунтов и т.д.

Электрическая проводимость является важным физическим свойством, по которому можно делать заключение о характере взаимодействия компонентов в смесях различного состава.

Кондуктометрические измерения находят применение в химических, физиологических, биохимических, санитарно-гигиенических, клинических, технологических исследованиях.

План и содержание занятия представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Электропроводность растворов»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Слабые и сильные электролиты. 2. Электрическая проводимость растворов. 3. Применение кондуктометрических измерений.
4.	Решение задач на электропроводность растворов.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Слабые и сильные электролиты.

- 1.1 Какие растворы относятся к электролитам?
- 1.2 Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
- 1.3 В чем достоинства и недостатки теории Аррениуса? Какова область её применения?
- 1.4 Опишите равновесие в растворах слабых электролитов. Уравнение Оствальда.
- 1.5 От каких факторов зависят степень и константа диссоциации?
- 1.6 Раскройте основные положения теории Дебая и Гюккеля.
- 1.7 Что такое активность, коэффициент активности, ионная сила раствора?

2. Электрическая проводимость растворов.

- 2.1 В чем отличие проводников электрического тока I и II рода?
- 2.2 Удельная электрическая проводимость, её связь с сопротивлением раствора.
- 2.3 Влияние разбавления на удельную электрическую проводимость.
- 2.4 Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость, её связь с удельной проводимостью.

- 2.5 Зависимость молярной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления.
- 2.6 Что такое предельная молярная электрическая проводимость? Как она рассчитывается?
- 2.7 Закон Кольрауша, его смысл, запись.
- 2.8 Раскройте содержание понятий «абсолютная скорость» и «подвижность» иона.
- 2.9 Определение сопротивления растворов с помощью мостика Уитстона. Уравнение баланса моста.
- 2.10 Что называется константой электролитической ячейки? Как она определяется?

3. Применение кондуктометрических измерений.

- 3.1 На чем основан кондуктометрический метод исследования?
- 3.2 В чем сущность кондуктометрического титрования?
- 3.3 Какие виды кривых титрования возможны?
- 3.4 Как определяется точка эквивалентности?
- 3.5 Какие физико-химические параметры можно определить кондуктометрическим способом?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задач с вариантом решений.

Задача 1. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида алюминия в 12%-ном водном растворе ($\rho = 1,109$ г/мл), если удельная электропроводность этого раствора равна $0,1041 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Решение. Молярная электрическая проводимость находится по уравнению: $\lambda = \kappa / C$.

Для этого, найдем сначала молярную концентрацию: $C = \nu/V = m/(M \cdot V)$.

Пусть масса раствора 100 г, тогда масса хлорида алюминия равна 12 г, молярная его масса будет равна 133,5 г/моль, объем раствора будет $V = m / \rho$, отсюда $V = 90$ мл, или 0,09 л.
 $C = 12/(133,5 \cdot 0,09) \approx 1$ моль/л или $1 \cdot 10^3$ моль/м³.

Подставляя концентрацию в уравнение для нахождения молярной электропроводности и переходя к единицам измерения Си имеем: $\lambda = 0,1041 \cdot 10^2 / 10^3 = 0,01041 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

Ответ: $0,01041 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

Задача 2. Удельная электропроводность $0,678 \text{ М}$ раствора пропионовой кислоты при 18°C равна $9,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda^0 = 346 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислить степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и константу диссоциации кислоты.

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора по формуле $\lambda = \kappa / C$:

$\lambda_c = 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 0,678 \text{ моль/л} = 9,25 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 0,678 \text{ моль/л} = 1,364 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Степень диссоциации находим по уравнению:

$\alpha = \lambda_c / \lambda^0 = 1,364 / 346 = 3,94 \cdot 10^{-3}$.

Для бинарного электролита, диссоциирующего по схеме $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$, концентрация ионов H^+ равна

$C_{\text{H}^+} = \alpha C_{\text{HA}} = 3,94 \cdot 10^{-3} \cdot 0,678 \text{ моль/л} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Константу диссоциации найдем по уравнению $K_d = \lambda_c C / \lambda^0 (\lambda^0 - \lambda_c)$:

$K = (3,94 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,678 \text{ моль/л} / (1 - 3,94 \cdot 10^{-3}) = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Ответ: $3,94 \cdot 10^{-3}$; $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Задача 3. Вычислить предельную молярную электропроводность бензойной кислоты, если предельная молярная электропроводность электролитов NaBr, HBr и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ соответственно равны: $128,5 \cdot 10^{-4}$; $428,2 \cdot 10^{-4}$ и $82,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

Решение.

$$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) + \lambda(\text{H}^+), (1)$$

$$\lambda(\text{HBr}) = \lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{Br}^-); \lambda(\text{H}^+) = \lambda(\text{HBr}) - \lambda(\text{Br}^-), (2)$$

$$\lambda(\text{NaBr}) = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Br}^-); \lambda(\text{Br}^-) = \lambda(\text{NaBr}) - \lambda(\text{Na}^+), (3)$$

$$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) + \lambda(\text{Na}^+);$$

$$\lambda(\text{Na}^+) = \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) - \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-). (4)$$

Подставим (4) в (3), затем (3) в (2) и, наконец, (2) в (1), и после сокращений, получим:

$$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \lambda(\text{HBr}) + \lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) - \lambda(\text{NaBr});$$

$$\lambda(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = (428,2 + 82,5 - 128,5) \times 10^{-4} = 482 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \times \text{моль}^{-1}.$$

Контрольные материалы

1. Две одноосновные органические кислоты при некоторой концентрации имеют разные степени диссоциации: первая – 0,2; вторая – 0,5. Константа диссоциации какой кислоты больше и во сколько раз?
2. Величина рК для хлорной и азотной кислот в уксусной кислоте как растворителе соответственно равны 4,95 и 9,38. Какая из этих двух кислот является в данном растворителе более сильной?
3. Напишите формулу, связывающую удельную электрическую проводимость, константу ячейки и сопротивление раствора электролита.

5.2 Тема №2: «ЭДС. Потенциометрия»

Цель занятия:

Потенциометрия – метод измерения ЭДС элементов, подобно кондуктометрии относится к электрохимическим методам анализа. С его помощью находят стандартные термодинамические потенциалы, константы равновесия, коэффициенты активности, константы диссоциации слабых кислот, произведения растворимости, рН растворов и т.д. Большую практическую значимость имеет потенциометрический метод измерения рН, отличающийся точностью, объективностью и быстротой.

План и содержание занятия представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2– План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «ЭДС. Потенциометрия»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Классификация электродов по устройству и по назначению. 2. Классификация элементов, измерение ЭДС. 3. Значение потенциометрических измерений. Определение рН среды потенциометрическим методом.
4.	Решение задач на ЭДС. Работа по составлению схем ГЭ.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию студенты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Классификация электродов по устройству и по назначению.

1.1 Какие электроды относятся к электродам I рода? Что значит «электрод обратим относительно катиона»?

- 1.2 Устройство электрода II рода. Как влияет концентрация присутствующего электролита на величину электродного потенциала и почему?
- 1.3 Как устроены и работают газовые электроды? Рассмотрите на примере водородного электрода.
- 1.4 Какой водородный электрод называется стандартным? Как он используется на практике?
- 1.5 Особенности построения окислительно-восстановительных электродов. Чем интересен хингидронный электрод?
- 1.6 Мембранные электроды. Устройство стеклянного электрода.
- 1.7 Как рассчитывается электродный потенциал? Физический смысл φ^0 .
- 1.8 Какие электроды называются электродами сравнения? Приведите примеры.
- 1.9 Как определяют электродные потенциалы с помощью электродов сравнения?
- 1.10 Каково назначение индикаторных электродов (электродов определения)?

2. Классификация элементов, измерение ЭДС.

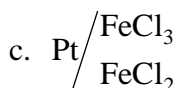
- 2.1 Какие процессы лежат в основе получения электрического тока в химических и концентрационных элементах?
- 2.2 Простые химические элементы. Элемент Вестона, его устройство, работа, назначение.
- 2.3 Сложные химические элементы. Рассмотрите работу элемента Якоби-Даниэля, запишите электродные реакции и суммарный процесс, приводящий к получению электрического тока.
- 2.4 Выведите формулу для расчета ЭДС. Что такое стандартная электродвижущая сила?
- 2.5 Из каких электродов составляют концентрационные цепи? Приведите примеры цепей без переноса и с переносом.
- 2.6 Как рассчитывается ЭДС концентрационных цепей?
- 2.7 Какие методы измерения ЭДС существуют?
- 2.8 Сущность компенсационного метода измерения ЭДС. Как составлена компенсационная схема? Что необходимо определить экспериментально, чтобы рассчитать ЭДС элемента?
- 2.9 Некомпенсационный метод измерения ЭДС.
- 2.10 Значение потенциометрических измерений.

3. Значение потенциометрических измерений. Определение pH среды потенциометрическим методом.

- 3.1 Что означает термин «потенциометрия»?
- 3.3 Какие задачи в химии можно решать, используя потенциометрический метод?
- 3.3. В чем сущность потенциометрического метода определения pH среды?
- 3.4 Какие электроды выступают в роли электрода сравнения и электрода определения?
- 3.5 Как устроен и работает стеклянный электрод?
- 3.6 Достоинства потенциометрического метода определения pH среды (сравните с колориметрическим).

Оценочный материал:

1. Укажите электрод первого рода



2. Если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 раз, то потенциал цинкового

электрода $\left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В} \right)$ изменится

a. на 0,029 В

b. на 0,059 В

c. на 0,087 В

3. Электрод, на котором протекает реакция $\text{Co}^{3+} + 3e \Leftrightarrow \text{Co}$, относится к электродам
- первого рода
 - газовым
 - окислительно-восстановительным
4. Вычислите потенциал электрода FeSO_4/Fe , если концентрация раствора 0,01 моль/л, а $\varphi^0 = -0,44 \text{ В}$, $T = 298 \text{ К}$
- 0,5 В
 - 0,55 В
 - 0,322 В
5. Укажите электрод второго рода
- AgNO_3/Ag
 - $\text{HCl}/(\text{H}_2)\text{Pt}$
 - $\text{KCl}, \text{AgCl}/\text{Ag}$
6. Электрод, на котором протекает реакция $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, относится к электродам
- первого рода
 - второго рода
 - окислительно-восстановительным
7. Потенциал электрода $\text{Pt}/\frac{\text{SnCl}_4}{\text{SnCl}_2}$ можно рассчитать по формуле
- $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Sn}^{2+}}$
 - $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$
 - $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Sn}^{4+}}$
8. При 25°C потенциал окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt}/\frac{\text{FeCl}_3}{\text{FeCl}_2}$ равен 0,888 В, $\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$. Соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм равно
- 100
 - 10
 - 1
9. Электрод, строение которого $\text{Pt}(\text{O}_2)/\text{OH}^-$, относится к электродам
- первого рода
 - газовым
 - окислительно-восстановительным
10. Электрод, на котором протекает реакция $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, относится к:
- газовым
 - второго рода
 - окислительно-восстановительным
11. Электрод, на котором протекает реакция $\text{H}^+ + e \Leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$, относится к электродам
- первого рода
 - второго рода
 - газовым

12. Если 1 н раствор HCl, в который погружен водородный электрод, полностью нейтрализовать щелочью, то при 18° С потенциал изменится
- на 0,406 В
 - на 0,609 В
 - не изменится
13. Потенциал водородного электрода в разбавленном растворе HCl с концентрацией 0,01 моль/л при 298 К равен
- 0,118 В
 - 0,059 В
 - 0,018 В
14. Электрод, на котором протекает реакция $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$, относится к электродам
- первого рода
 - второго рода
 - газовым
15. Потенциал хлорсеребряного электрода не зависит от
- температуры
 - активности ионов хлора
 - давления
16. Потенциал хлорсеребряного электрода возникает благодаря
- реакции $\text{Ag}^0 - e + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
 - диссоциации $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$
 - процессу окисления $\text{Ag}^0 - e \rightarrow \text{Ag}^+$
17. К электродам первого рода относится тот, на котором протекает реакция
- $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{3+}$
 - $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$
 - $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$
18. К электродам второго рода относится электрод, на котором протекает реакция
- $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$
 - $\text{Ag}^0 - 1e^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$
19. К окислительно-восстановительным электродам относится тот, на котором протекает реакция
- $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$
 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$
 - $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$
20. Электродом второго рода, если имеются Ag, AgNO₃, K₂CrO₄, HNO₃, K₂Cr₂O₇, Ag₂CrO₄, будет
- AgNO₃/Ag
 - HNO₃, AgNO₃/Ag
 - K₂CrO₄, Ag₂CrO₄/Ag
 - K₂Cr₂O₇, K₂CrO₄/Ag
21. Укажите газовый электрод
- CuSO₄/Cu
 - HCl/(H₂)Pt
 - KCl, Hg₂Cl₂/Hg

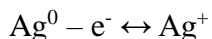
22. Увеличение концентрации раствора KCl в каломельном электроде

- увеличивает электродный потенциал
- не изменяет электродный потенциал
- уменьшает электродный потенциал

Контрольные материалы:

- По какому принципу построен ряд напряжений?
- Какова роль инертного металла в окислительно-восстановительном электроде?
- Составьте электрод второго рода, если имеются Ag (металл), Ag(NO₃), K₂CrO₄, Pt (металл), HNO₃, K₂Cr₂O₇·Ag₂CrO₄. Напишите уравнение электродной реакции и уравнение Нернста для этого электрода.

4. На каких электродах протекают следующие процессы:



5. Потенциал водородного электрода в растворе уксусной кислоты равен -120 мВ по отношению к стандартному водородному электроду. Чему равен pH раствора при температуре 25 °С?

5.3 Тема №3: «Электрическая проводимость растворов. ЭДС. потенциометрия»

Цель занятия:

Закрепление и контроль знаний по темам: Электрическая проводимость растворов. ЭДС. Потенциометрия.

План и содержание занятия представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Электрическая проводимость растворов. ЭДС. Потенциометрия»: письменная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение основных понятий, законов и закономерностей.
4.	Выполнение билета самостоятельной работы.
5.	Ответы на дополнительные вопросы.
6.	Выходной контроль: проверка решенных билетов.
7.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев все вопросы предыдущих практических занятий:

- Какие растворы относятся к электролитам?
- Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
- В чем достоинства и недостатки теории Аррениуса? Какова область её применения?
- Опишите равновесие в растворах слабых электролитов. Уравнение Оствальда.
- От каких факторов зависят степень и константа диссоциации?
- Раскройте основные положения теории Дебая и Гюккеля.
- Что такое активность, коэффициент активности, ионная сила раствора?
- В чем отличие проводников электрического тока I и II рода?
- Удельная электрическая проводимость, её связь с сопротивлением раствора.
- Влияние разбавления на удельную электрическую проводимость.

11. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость, её связь с удельной проводимостью.
12. Зависимость молярной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления.
13. Что такое предельная молярная электрическая проводимость? Как она рассчитывается?
14. Закон Кольрауша, его смысл, запись.
15. Раскройте содержание понятий «абсолютная скорость» и «подвижность» иона.
16. Определение сопротивления растворов с помощью мостика Уитстона. Уравнение баланса моста.
17. Что называется константой электролитической ячейки? Как она определяется?
18. На чем основан кондуктометрический метод исследования?
19. В чем сущность кондуктометрического титрования?
20. Какие виды кривых титрования возможны?
21. Как определяется точка эквивалентности?
22. Какие физико-химические параметры можно определить кондуктометрическим способом?
23. Какие электроды относятся к электродам I рода? Что значит «электрод обратим относительно катиона»?
24. Устройство электрода II рода. Как влияет концентрация присутствующего электролита на величину электродного потенциала и почему?
25. Как устроены и работают газовые электроды? Рассмотрите на примере водородного электрода.
26. Какой водородный электрод называется стандартным? Как он используется на практике?
27. Особенности построения окислительно-восстановительных электродов. Чем интересен хингидронный электрод?
28. Мембранные электроды. Устройство стеклянного электрода.
29. Как рассчитывается электродный потенциал? Физический смысл φ^0 .
30. Какие электроды называются электродами сравнения? Приведите примеры.
31. Как определяют электродные потенциалы с помощью электродов сравнения?
32. Каково назначение индикаторных электродов (электродов определения)?
33. Какие процессы лежат в основе получения электрического тока в химических и концентрационных элементах?
34. Простые химические элементы. Элемент Вестона, его устройство, работа, назначение.
35. Сложные химические элементы. Рассмотрите работу элемента Якоби-Даниэля, запишите электродные реакции и суммарный процесс, приводящий к получению электрического тока.
36. Выведите формулу для расчета ЭДС. Что такое стандартная электродвижущая сила?
37. Из каких электродов составляют концентрационные цепи? Приведите примеры цепей без переноса и с переносом.
38. Как рассчитывается ЭДС концентрационных цепей?
39. Какие методы измерения ЭДС существуют?
40. Сущность компенсационного метода измерения ЭДС. Как составлена компенсационная схема? Что необходимо определить экспериментально, чтобы рассчитать ЭДС элемента?
41. Некомпенсационный метод измерения ЭДС.
42. Значение потенциометрических измерений.
43. 3.1 Что означает термин «потенциометрия»?
44. Какие задачи в химии можно решать, используя потенциометрический метод?
45. 3.3. В чем сущность потенциометрического метода определения pH среды?
46. Какие электроды выступают в роли электрода сравнения и электрода определения?
47. Как устроен и работает стеклянный электрод?
48. Достоинства потенциометрического метода определения pH среды (сравните с колориметрическим).

Контрольные материалы (пример билета):

1. Теория сильных электролитов Дебая и Гюккеля. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора.
2. Электроды сравнения хлорсеребряный электрод: достоинство, работа, расчет электродного потенциала, электродная реакция. Определение потенциалов электродов с помощью хлорсеребряного электрода.
3. При какой температуре кипит 25 % раствор сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$? $E(H_2O) = 0,5$
4. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие токообразующие реакции:
а) $CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$;
б) $Cr^{2+} + Fe^{3+} = Cr^{3+} + Fe^{2+}$.

6 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»

6.1 Тема №1: «Химическая кинетика – часть 1»

Цель занятия:

Принципиальную возможность той или иной реакции предсказывает термодинамика. Но на вопрос о том, как быстро осуществляется эта возможность и какой механизм имеет реакция, отвечает кинетика – наука о скоростях химических реакций, факторах, влияющих на нее, и механизмах реакций. Практическая значимость этого раздела физической химии очевидна, т.к. только зная законы кинетики и механизм реакции, можно управлять химическими процессами. От скорости реакции зависит выход продуктов. План и содержание занятия представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1– План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Химическая кинетика»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1.Основные понятия химической кинетики. 2.Вывод и анализ кинетических уравнений 0-, 1-, 2-ого порядков. Методы определения порядка реакции. 3.Влияние температуры на скорость реакции. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. 4.Сложные реакции. Принцип независимости. 5.Катализ, его виды. Закономерности катализа. Роль катализатора в процессе.
4.	Решение задач по теме «Химическая кинетика».
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1.Основные понятия химической кинетики.

- 1.1 Что понимают под скоростью реакции?
- 1.2 От каких факторов зависит скорость реакции?
- 1.3 Каков физический смысл константы скорости?
- 1.4 Какие факторы влияют на константу скорости реакции?
- 1.5 Дайте определение понятиям «молекулярность» и «порядок реакции». Может ли молекулярность совпадать с порядком реакции?
- 1.6 На основании чего делается вывод о молекулярности реакции?

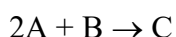
2.Вывод и анализ кинетических уравнений 0-, 1-, 2-ого порядков. Методы определения порядка реакции.

- 2.1 Выведите кинетическое уравнение 0-ого порядка. Укажите размерность константы скорости.
- 2.2 Что такое период полупревращения?
- 2.3 Найдите связь константы скорости с периодом полупревращения для реакции 0-ого порядка.
- 2.4 В какой системе координат наблюдается линейная зависимость изменения концентрации от времени для реакций 0-ого порядка?

- 2.5 Выведите кинетическое уравнение 1-ого порядка. Укажите размерность константы скорости.
- 2.6 Найдите связь константы скорости с периодом полупревращения для реакции 1-ого порядка.
- 2.7 В какой системе координат наблюдается линейная зависимость изменения концентрации от времени для реакций 1-ого порядка?
- 2.8 Дайте вывод кинетическое уравнение 2-ого порядка. Укажите размерность константы скорости.
- 2.9 Какое уравнение связывает константу скорости с периодом полупревращения для реакции 2-ого порядка?
- 2.10 В какой системе координат наблюдается линейная зависимость изменения концентрации от времени для реакций 2-ого порядка?
- 2.11 Как зависит период полупревращения от начальной концентрации исходного вещества для реакций различных порядков?
- 2.12 Какие методы определения порядка реакции существуют? В чем их суть?
- 3. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса.**
- 3.1 Какие зависимости скорости реакции от температуры существуют? Изобразите зависимости графически.
- 3.2 Чем объясняется зависимость скорости реакции от температуры?
- 3.3 Как читается и записывается правило Вант-Гоффа. Какова область его применения?
- 3.4 Уравнение Аррениуса. Каков смысл « K_0 » и « E » в этом уравнении?
- 3.5 В чем суть теории активных столкновений? Её достоинства и недостатки.
- 3.6 Как трактуется энергия активации с позиций теории активных столкновений?
- 3.7 В чем суть теории активированного комплекса?
- 3.8 Что понимается под энергией активации в этой теории?
- 3.9 К чему сводится аналитический метод определения энергии активации?
- 3.10 Какие экспериментальные данные надо иметь, чтобы определить энергию активации графическим методом?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задач с вариантом решения.

Задача 1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением



Начальная концентрация вещества А равна 3,2 моль/л, а вещества В - 1,6 моль/л. Константа скорости $k = 0,75$. Какова скорость реакции в начальный момент и по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,5 моль/л?

Решение:

Используем уравнение (3) (закон действующих масс) для вычисления скорости реакции в начальный момент времени

$$V_0 = k [C_A^0]^2 [C_B^0]^1 = 0,75 \cdot 3,2^2 \cdot 1,6^1 = 12,29$$

По истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,5 моль/л, концентрация вещества В (в соответствии с уравнением химической реакции) должна уменьшиться на 0,25 моль/л, т.е.

$$C_B = (1,6 - 0,25) = 1,35 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, скорость реакции станет равной:

$$V^1 = k [C_A^1]^2 [C_B^1]^1 = 0,75 \cdot 2,7^2 \cdot 1,35^1 = 7,38$$

$$\text{Ответ: } V_0 = 12,29; V^1 = 7,38.$$

Задача 2. Как изменится скорость прямой реакции $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$, если увеличить давление в 3 раза?

Решение:

Если увеличить давление в 3 раза, то объем газовой смеси уменьшится в 3 раза, а молярные концентрации веществ возрастут во столько же раз.

Обозначим первоначальные концентрации через $C(N_2)$ и $C(H_2)$. При увеличении давления они станут равными $3C(N_2)$ и $3C(H_2)$.

Используем формулу закона действующих масс для подсчета V_1 и V_2 .

$$V_1 = k \cdot C(N_2) \cdot C^3(H_2);$$

$$V_2 = k \cdot C(N_2) \cdot [3C(H_2)]^3.$$

Находим отношение:

$$\frac{V_2}{V_1} = 81.$$

Следовательно, при повышении давления в 3 раза скорость прямой реакции увеличится в 81 раз.

Задача 3. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры на 30°C , если температурный коэффициент реакции равен $\gamma=3$?

Решение:

Применяем правило Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{(T_2)}}{V_{(T_1)}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{30}{10}} = 3^3 = 27 \text{ раз.}$$

Следовательно, при повышении температуры на 30°C скорость химической реакции увеличится в 27 раз.

Задача 4. Хлористый фенилдиазоний при 323 K в воде подвергается термическому распаду по уравнению первого порядка с константой скорости $k = 0,071 \text{ мин}^{-1}$. Сколько времени нужно нагревать раствор при 323 K для того, чтобы исходная концентрация вещества, равная $0,01 \text{ моль/л}$, уменьшилась до $0,001 \text{ моль/л}$? Рассчитайте время полупревращения.

Решение:

По условию, порядок реакции $n = 1$. Используем уравнение константы скорости для нахождения t .

$$1. k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \text{ где}$$

C_0 – начальная концентрация вещества,

C – конечная концентрация вещества.

$$t = \frac{2,3}{k} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2,3}{0,071} \lg \frac{0,01}{0,001} = 32,4 \text{ (мин.)}$$

2. Период полупревращения для реакции первого порядка

$$\tau_{(1/2)} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,071} = 9,76 \text{ (мин.)}$$

Ответ: $t = 32,4 \text{ мин}$; $\tau_{(1/2)} = 9,76 \text{ мин}$.

Задача 5. Реакция разложения перекиси водорода в водном растворе протекает как реакция первого порядка. Период полупревращения (полураспада $-\tau_{(1/2)}$) при данном условии равен $15,86 \text{ мин}$. Определите, какое время потребуется для разложения (при заданных условиях) 99% H_2O_2 .

Решение:

Порядок реакции $n = 1$.

$$1) k_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

Используем это уравнение для частного случая, когда время $t = \tau_{(1/2)}$

$$k_1 \frac{2,303}{\tau_{(1/2)}} \lg \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{2,3}{\tau_{(1/2)}} \lg 2 = \frac{2,303}{15,86} \lg 2;$$

$$k_1 = 0,0437 \text{ мин}^{-1}$$

2). Зная k, определяем время (t), за которое разложится 99 % H_2O_2 (из уравнения 1)

$$t = \frac{2,3 \lg \frac{C_0}{C}}{k} = \frac{2,3 \lg \frac{100}{100 - 99}}{0,0437} = \frac{2,303 \lg 100}{0,0437} = 105,4 \text{ мин} = 1 \text{ ч. } 45 \text{ мин. } 4 \text{ сек}$$

Ответ: t = 1 час 45 мин.

Задача 6. Константы скорости реакции при 298 К и 323 К соответственно равны 0,0093 и 0,0806 мин^{-1} . Определить энергию активации этой реакции.

Решение:

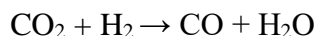
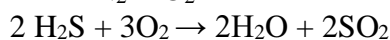
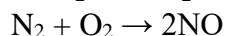
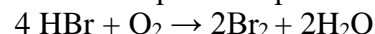
Рассчитаем $E_{(акт)}$ уравнению

$$E_{(акт)} = \frac{2,3RT_1T_2 \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 323 \cdot \lg \frac{0,0806}{0,0093}}{323 - 298} = 69097 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Ответ: $E_{(акт)} = 69 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Контрольные материалы

1. Какова молекулярность и порядок реакции $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$?
2. Можно ли сравнивать величины констант скоростей реакций разных порядков?
3. В одну или несколько стадий наиболее вероятно протекание следующих реакций:



6.2 Тема №2: «Химическая кинетика – часть 2»

Цель занятия:

Закрепление и контроль знаний по теме: Химическая кинетика.

План и содержание занятия представлен в таблице 6.2.

Таблица 6.2– План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Химическая кинетика»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение основных понятий, законов и закономерностей.
4.	Выполнение билета самостоятельной работы.
5.	Ответы на дополнительные вопросы.
6.	Выходной контроль: проверка решенных билетов.
7.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев все вопросы предыдущих практических занятий:

1. Какие растворы относятся к электролитам?
2. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса.
3. В чем достоинства и недостатки теории Аррениуса? Какова область её применения?
4. Опишите равновесие в растворах слабых электролитов. Уравнение Оствальда.
5. От каких факторов зависят степень и константа диссоциации?
6. Раскройте основные положения теории Дебая и Гюккеля.
7. Что такое активность, коэффициент активности, ионная сила раствора?
8. В чем отличие проводников электрического тока I и II рода?
9. Удельная электрическая проводимость, её связь с сопротивлением раствора.
10. Влияние разбавления на удельную электрическую проводимость.
11. Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость, её связь с удельной проводимостью.
12. Зависимость молярной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления.
13. Что такое предельная молярная электрическая проводимость? Как она рассчитывается?
14. Закон Кольрауша, его смысл, запись.
15. Раскройте содержание понятий «абсолютная скорость» и «подвижность» иона.
16. Определение сопротивления растворов с помощью мостика Уитстона. Уравнение баланса моста.
17. Что называется константой электролитической ячейки? Как она определяется?
18. На чем основан кондуктометрический метод исследования?
19. В чем сущность кондуктометрического титрования?
20. Какие виды кривых титрования возможны?
21. Как определяется точка эквивалентности?
22. Какие физико-химические параметры можно определить кондуктометрическим способом?
23. Какие электроды относятся к электродам I рода? Что значит «электрод обратим относительно катиона»?
24. Устройство электрода II рода. Как влияет концентрация присутствующего электролита на величину электродного потенциала и почему?
25. Как устроены и работают газовые электроды? Рассмотрите на примере водородного электрода.
26. Какой водородный электрод называется стандартным? Как он используется на практике?
27. Особенности построения окислительно-восстановительных электродов. Чем интересен хингидронный электрод?
28. Мембранные электроды. Устройство стеклянного электрода.
29. Как рассчитывается электродный потенциал? Физический смысл φ^0 .
30. Какие электроды называются электродами сравнения? Приведите примеры.
31. Как определяют электродные потенциалы с помощью электродов сравнения?
32. Каково назначение индикаторных электродов (электродов определения)?
33. Какие процессы лежат в основе получения электрического тока в химических и концентрационных элементах?
34. Простые химические элементы. Элемент Вестона, его устройство, работа, назначение.
35. Сложные химические элементы. Рассмотрите работу элемента Якоби-Даниэля, запишите электродные реакции и суммарный процесс, приводящий к получению электрического тока.
36. Выведите формулу для расчета ЭДС. Что такое стандартная электродвижущая сила?
37. Из каких электродов составляют концентрационные цепи? Приведите примеры цепей без переноса и с переносом.
38. Как рассчитывается ЭДС концентрационных цепей?

39. Какие методы измерения ЭДС существуют?
40. Сущность компенсационного метода измерения ЭДС. Как составлена компенсационная схема? Что необходимо определить экспериментально, чтобы рассчитать ЭДС элемента?
41. Некомпенсационный метод измерения ЭДС.
42. Значение потенциометрических измерений.
43. Что означает термин «потенциометрия»?
44. Какие задачи в химии можно решать, используя потенциометрический метод?
45. В чем сущность потенциометрического метода определения pH среды?
46. Какие электроды выступают в роли электрода сравнения и электрода определения?
47. Как устроен и работает стеклянный электрод?
48. Достоинства потенциометрического метода определения pH среды (сравните с колориметрическим).

Тестовый материал:

1. Что не влияет на величину константы скорости реакции?
 - а) природа реагирующих веществ;
 - б) концентрация реагирующих веществ;
 - в) температура;
 - г) катализатор.
2. Порядок реакции показывает
 - а) сколько молекул участвует в элементарном акте реакции;
 - б) в какой последовательности протекают стадии процесса;
 - в) в какой степени скорость реакции зависит от концентрации.
3. Реакции второго порядка соответствует кинетическое уравнение:

а) $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$

б) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$

в) $k = \frac{1}{t} (C_0 - C)$

4. Графическая зависимость концентрации от времени соответствует реакции

- а) нулевого порядка;
- б) первого порядка;
- в) второго порядка.



5. Зависимость периода полупревращения от начальной концентрации для реакции первого порядка имеет вид

а) $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

б) $\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$

в) $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_0 \cdot C_0}$

6. Как запишется выражение закона действующих масс для скорости простой реакции
 $2A + B \rightarrow C$

а) $v = k \cdot C_A$

б) $v = k \cdot C_A \cdot C_B$

в) $v = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$

7. Вывод о молекулярности реакции делается на основании

- а) вида химического уравнения;
- б) изучения механизма реакции;
- в) определения порядка реакции;

8. Реакции радиоактивного распада относятся к

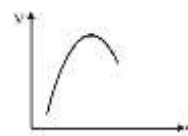
- а) тримолекулярным реакциям;
- б) бимолекулярным реакциям;
- в) мономолекулярным реакциям.

9. Реакция вида $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ относится к реакциям

- а) обратимым;
- б) последовательным;
- в) параллельным.

10. Зависимость скорости реакции от температуры характерна для

- а) большинства химических реакций;
- б) биохимических реакций;
- в) реакций, протекающих в форме взрыва.



11. Как изменится скорость реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, если объем системы уменьшить вдвое?

- а) увеличится в 8 раз;
- б) уменьшится в 8 раз;
- в) увеличится в 4 раза.

12. Уравнение Аррениуса имеет вид

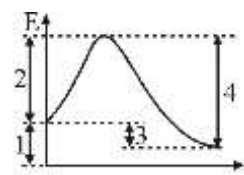
а) $K = K_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$

б) $\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma$

в) $E = \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$

13. Энергии активации прямой реакции соответствует отрезок

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4.



14. Катализатор не влияет на

- а) скорость реакции;
- б) энергию активации;
- в) положение равновесия.

15. Если катализатор и реагирующие вещества составляют одну фазу, то катализ называется _____

7 ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМЕ «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ»

7.1 Тема №1: «Каталитические процессы»

Цель занятия:

Ускорение реакции в присутствии катализатора широко применяется в промышленности. К каталитическим процессам относятся синтез аммиака, производство серной кислоты, крекинг нефти, синтез каучука и много других. Катализаторы используются и при производстве лекарственных веществ.

План и содержание занятия представлен в таблице 7.1.

Таблица 7.1–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Каталитические процессы»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Катализ, его виды. 2. Закономерности катализа. 3. Роль катализатора в процессе. 4. Ферментативный катализ.
4.	Решение задач по теме “Катализ”.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы

1. Что такое катализ? (В определении раскрыть химическую сущность катализа).
2. Какие виды катализа существуют?
3. Что понимают под активностью и селективностью катализатора?
4. Каковы общие закономерности катализа?
5. Каковы отличительные особенности каждого вида катализа?
6. Как влияет катализатор на энергию активации процесса?
7. Понятие о биокатализаторах.
8. Механизм действия ферментов.

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задачи.

Задача 1. Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе (V_2O_5), производит в сутки 30 000 кг моногидрата серной кислоты (H_2SO_4). Объем катализатора в установке $0,7 \text{ м}^3$. Подсчитайте активность катализатора.

Производительность катализатора – количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности (S_K), массы (m_K) или объема (V_K) катализатора.

Производительность катализатора равна: $A_K = m / (\tau \cdot V_K)$,

где:

A_K – производительность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$;

m – масса получаемого вещества, кг;

τ – время протекания процесса, ч.

Для определения производительности активности катализатора выразим время в часах:

$A_K = 30\,000 / 24 \cdot 0,7 = 1785,7 \text{ (кг}/\text{м}^3 \cdot \text{ч)}$.

Таким образом, активность катализатора ванадиевого при получении моногидрата серной кислоты (H_2SO_4) равна $1785,7 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$.

Тестовый материал:

- Какова средняя скорость реакции, если начальная концентрация исходных веществ 6 моль/л, а через 2 минуты 2 моль/л?
 - 1 моль/л·мин;
 - 2 моль/л·мин;
 - 3 моль/л·мин
- Как записывается выражение для скорости реакции $\text{CaO} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{к})$?
 - $V = K \cdot C_{\text{CaO}}$;
 - $V = K \cdot C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2}$;
 - $V = K \cdot C_{\text{CO}_2}$
- Порядок реакции показывает
 - в какой последовательности протекают стадии процесса;
 - в какой степени скорость реакции зависит от концентрации веществ;
 - сколько молекул участвуют в элементарном акте взаимодействия.
- При увеличении температуры на 20°C скорость реакции увеличилась в 16 раз, следовательно, температурный коэффициент реакции равен
 - 2;
 - 4;
 - 8
- Реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ относится к
 - мономолекулярным;
 - бимолекулярным;
 - тримолекулярным.
- Избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул реагентов, необходимый для образования активированного комплекса, называется _____.
- Катализатор не влияет на
 - скорость реакции;
 - положение равновесия;
 - энергию активации.
- Схема действия катализатора $\text{E} + \text{S} \leftrightarrow \text{ES} \rightarrow \text{E} + \text{P}$ справедлива для
 - гомогенного катализа;
 - гетерогенного катализа;
 - ферментативного катализа.
- Теория активных столкновений создана
 - Вант-Гоффом;
 - Аррениусом;
 - Больцманом.

Контрольные материалы:

- Можно ли с помощью катализатора сместить равновесие и увеличить выход целевого продукта?
- За счет чего увеличивается скорость реакции в присутствии катализатора?
- К какому виду катализа относятся процессы:
 - синтез аммиака, осуществляемый на железных катализаторах с добавками оксидов некоторых металлов;
 - разложение водорода пероксида в присутствии каталазы;
 - крекинг нефти, идущий на алюмосиликатных катализаторах;
 - гидролиз сахарозы, ускоряемый ионами H^+ .
- В чем сущность автокатализа?
- Какие вещества могут играть роль каталитических ядов?

6. Как изменяется скорость химической реакции при уменьшении энергии активации?
7. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25⁰С?

8 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ»

8.1 Тема №1: «Адсорбционные процессы на границе газ - жидкость»

Цель занятия:

Многие системы являются гетерогенными, т.е. состоят из нескольких фаз, отделенных друг от друга поверхностями раздела. Многие из веществ, применяемые в технологических циклах производства, являются поверхностно-активными (ПАВ). Поэтому процессы, протекающие на границе раздела фаз, необходимо рассматривать с точки зрения сорбционных процессов.

План и содержание занятия представлен в таблице 8.1.

Таблица 8.1–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Адсорбционные процессы на границе газ - жидкость»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Поверхностная энергия и поверхностные явления. 2. Адсорбция. Общие положения. Причины адсорбции. Природа адсорбционных сил. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. 3. Адсорбция на границе газ-жидкость.
4.	Разбор алгоритмов решения задач по теме “Адсорбционные процессы на границе газ - жидкость”. Лабораторная работа “Измерение поверхностного натяжения ПАВ сталагмометрическим методом”.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Поверхностная энергия и поверхностные явления

1.1. Что изучает коллоидная химия?

1.2. Что называют дисперсными системами? Определение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каковы характерные признаки дисперсных систем?

1.3. Всякая ли гетерогенная система является дисперсной?

1.4. Удельная поверхность раздела фаз (ПРФ). Как её рассчитывают?

1.5. Свободная поверхностная энергия. Представление свободной поверхностной энергии в виде изменения энергии Гиббса и в виде изменения энергии Гельмгольца.

1.6. Какова причина возникновения избытка свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз? Пути её понижения.

1.7. Поверхностное натяжение. Методы определения поверхностного натяжения – метод капиллярного поднятия, метод счета капель (сталагмометрический), метод наибольшего давления образования пузырька газа. Математические формулы для расчета поверхностного натяжения.

1.8. Какие явления относят к поверхностным? Приведите примеры. Какова причина протекания поверхностных явлений?

2.Адсорбция. Общие положения. Причины адсорбции. Природа адсорбционных сил. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

- 2.1. Что такое адсорбция, адсорбент, адсорбат?
- 2.2. В чем отличие физической и химической адсорбции? Приведите примеры.
- 2.3. Проанализируйте зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбата при постоянной температуре. Каков физический смысл предельной адсорбции?
- 2.4. Каковы основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра? Уравнение Ленгмюра. Проведите анализ первого и третьего участков изотермы адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра.

3. Адсорбция на границе газ-жидкость

- 3.1. Характеристика и классификация поверхностно-активных веществ (ПАВ). Примеры.
- 3.2. Уравнение Гиббса для расчета величины адсорбции ПАВ.
- 3.3. Проанализируйте изотерму поверхностного натяжения для ПАВ.
- 3.4. Поверхностная активность. От чего она зависит? Правило Дюкло-Граубе.
- 3.5. Поверхностно-инактивные вещества, поверхностно-неактивные вещества. Анализ изотермы поверхностного натяжения для ПИВ и для ПНВ.

Цель лабораторной работы «Измерение поверхностного натяжения ПАВ сталагмометрическим методом»: измерение поверхностного натяжения водных растворов этилового (или изопропилового) спирта.

Реактивы: водные растворы этилового спирта разной концентрации, дистиллированная вода.

Оборудование: сталагмометр, резиновая груша, мерный цилиндр вместимостью 20 мл, химические стаканы вместимостью 100-150 мл – 6 шт., мерная пипетка, штатив с держателем, фильтровальная бумага.

Методика работы:

Для работы измеряют поверхностное натяжение приготовленных растворов ПАВ сталагмометрическим методом. Данные измерений и расчетов заносят в таблицу.

Экспериментальные и расчетные данные

Раствор	Концентрация спирта C , моль/м ³	При числе капель				Поверхностное натяжение, σ Н/м
		1	2	3	среднее	
Вода						
C_1						
C_2						
C_3						
C_4						
C_5						

Рассчитывают поверхностное натяжение всех растворов спирта. На основании полученных результатов по σ -значениям для каждого спирта на одном листе миллиметровой бумаги строят изотермы поверхностного натяжения. Пользуясь изотермой поверхностного натяжения, рассчитывают значение адсорбции Γ , моль/м², согласно уравнению Гиббса. После всех необходимых расчетов строят изотерму адсорбции.

В заключении необходимо сделать вывод о зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества в растворе.

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлен пример задачи с вариантом решения.

Задача 1. Определите энергию Гиббса поверхности (G^S) капель водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсность частиц $D = 50$ мкм-1.

Решение: Поверхностная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$G^S = \sigma \cdot S_{\text{общ}}$$

Принимая, что капли тумана имеют форму шара, получим:

$$S_{\text{шара}} = 4\pi r^2; V_{\text{шара}} = \frac{4}{3}\pi r^3; \text{отсюда } \frac{S_{\text{шара}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{3}{r}$$

Дисперсность частиц связана с диаметром следующим соотношением:

$$D = \frac{1}{d}. \text{ Так как } r = \frac{d}{2} = \frac{1}{2D}, \text{ то, } \frac{S_{\text{шара}}}{V_{\text{шара}}} = 6D$$

$$\text{Отсюда } S_{\text{шара}} = 6DV_{\text{шара}}, \text{ значит } S_{\text{общ}} = 6DV_{\text{общ}} = 6D \frac{m}{\rho}$$

$$\text{Поверхностная энергия частиц } G^S = 6\sigma D \frac{m}{\rho}.$$

$$G^S = 6 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^6 \frac{4}{0,998 \cdot 10^6} = 87,41 \text{ Дж};$$

$$\left[G^S \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot \text{м}^{-1} \frac{\text{г}}{\text{л}} \right] = \text{Дж}$$

Контрольные материалы:

1. Какова основная цель при исследовании адсорбции на границе раздела раствор – воздух?
2. Каков источник возникновения избыточной поверхностной энергии? В ходе каких процессов может происходить самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии?
3. Дайте определение понятий адсорбция, адсорбент, адсорбат.
4. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и дайте определение избыточной адсорбции Гиббса.
5. Дайте определение поверхностного натяжения. В каких единицах оно измеряется?
6. Какие вещества называются поверхностно - активными и поверхностно - инактивными? Каковы свойства ПАВ? Какое строение имеют дифильные молекулы? Может ли вода быть поверхностно - активным веществом?
7. Что является адсорбентом и адсорбатом для границы раздела газ - раствор.
8. Дайте определение поверхностной активности (g). Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ?
9. Сформулируйте правило Траубе – Дюкло.
10. Какая зависимость называется изотермой адсорбции? Какой вид имеет изотерма адсорбции ПАВ для границы раздела газ - жидкость?
11. Напишите уравнение Ленгмюра и объясните смысл входящих в него величин?
12. Расскажите об ориентации ПАВ на границе раздела раствор ПАВ - воздух.
13. Изобразите в одном масштабе изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции ПАВ на границе раздела газ - жидкость для гомологического ряда спиртов (C₃H₇OH, C₄H₉OH, C₅H₁₁OH). Поясните вид указанных зависимостей.
14. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Какова ориентация молекул ПАВ на границе раздела активированный уголь - водный раствор ПАВ?
15. Пользуясь правилом Дюкло-Траубе, найти, во сколько раз поверхностная активность амилового спирта (C₅H₁₁OH) больше поверхностной активности этилового спирта (C₂H₅OH).
16. При 293 К поверхностное натяжение раствора ПАВ с концентрацией 0,01 моль/л равно 6·10⁻² Н/м, а с концентрацией 0,1 моль/л – 5,5·10⁻² Н/м. Вычислить поверхностную активность ПАВ в данном интервале концентраций.

8.2 Тема №2: «Адсорбционные процессы на границе твердое тело - раствор»

Цель занятия:

Адсорбция на твердых адсорбентах широко применяется при очистке жидкостей.

Твердые адсорбенты применяются для разделения смесей и выделения определенных компонентов. Например, разделение нефти при производстве моторных топлив, для газовых смесей – получение воздуха, обогащенного кислородом, вплоть до почти чистого.

План и содержание занятия представлен в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Адсорбционные процессы на границе твердое тело - раствор»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Молекулярная адсорбция. Уравнение Фрейндлиха. 2. Ионная адсорбция.
4.	Решение задач по теме “Адсорбционные процессы на границе твердое тело - раствор”. Лабораторная работа “Избирательность адсорбции”.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Молекулярная адсорбция

- 1.1. Что называют молекулярной адсорбцией?
- 1.2. Нахождение констант уравнения Фрейндлиха графическим способом.
- 1.3. Факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию – температура, природа растворителя (среды), природа растворенного вещества по правилу уравнивания полярности фаз Ребиндера, природа адсорбента
- 1.4. Природа адсорбционных сил.
- 1.5. Примеры твердых адсорбентов. Какова причина возникновения избытка свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз?

2. Ионная адсорбция

- 2.1. Определение ионной адсорбции. Зависимость ионной адсорбции от температуры, химической природы адсорбента и ионов, от величины заряда и радиуса ионов.
- 2.2. Механизм протекания ионной адсорбции.
- 2.3. Правила избирательной адсорбции ионов Панета и Фаянса. Образование ДЭС. Приведите примеры.
- 2.4. Адсорбция кислых и основных красителей на поверхности шерсти (белка).
- 2.5. Сущность ионного обмена. Катиониты, аниониты. Схемы ионного обмена.
- 2.6. Применение адсорбции на твердых адсорбентах.
- 2.7. Гидрофилизация и гидрофобизация поверхностей.

Магистранты на занятиях решают задачи с вариантами решений. Ниже представлен пример задачи с вариантом решения.

Задача 1. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола с дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плотность бензола $0,858 \text{ г/см}^3$; межфазное

поверхностное натяжение $26,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а температурный коэффициент поверхностного натяжения равен $-0,13 \text{ МДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Решение: Полная поверхностная энергия U^S рассчитывается по уравнению Гиббса – Гельмгольца, которое для границы раздела фаз имеет вид:

$$U^S = \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \right] \cdot S.$$

Поверхность S капель бензола определяется соотношением

$$S = 6D \frac{m}{\rho}$$

и составляет

$$S = \frac{6 \cdot 3 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 0,55}{0,858 \cdot 10^6} = 57,7 \text{ м}^2.$$

Отсюда $U^S = \left[26,13 \cdot 10^{-3} - \left(-0,13 \cdot 10^{-3} \right) \cdot 313 \right] \cdot 57,7 = 3,85 \text{ Дж}.$

Контрольные материалы:

1. Как можно рассчитать величину адсорбции на границе твердое тело - раствор?
2. На чем основано определение удельной поверхности твердых тел по адсорбционным данным?
3. Начальная концентрация раствора 0,44 моль/л. После адсорбции растворенного вещества из 60 мл раствора тремя граммами твердого адсорбента концентрация снизилась до 0,35 моль/л. Вычислить величину адсорбции в моль/г.

8.3 Тема №3: «Адсорбционные процессы на границе жидкость – жидкость. Эмульсии»

Цель занятия:

Используемые в практической деятельности эмульсии могут быть как природного происхождения, например млечный сок каучуконосов, молоко, сырая нефть, так и искусственно полученные: маргарин, майонез, соусы, синтетические латексы.

План и содержание занятия представлен в таблице 8.3.

Таблица 8.3 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Адсорбционные процессы на границе жидкость – жидкость. Эмульсии»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Определение, классификация и свойства эмульсий. 2. Устойчивость и разрушение эмульсий. Обращение фаз.
4.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
5.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Определение, классификация и свойства эмульсий

- 1.1. Какие дисперсные системы относятся к эмульсиям?
- 1.2. Какова степень дисперсности частиц эмульсий?
- 1.3. Классификация эмульсий по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

- 1.4. Как определяется тип эмульсии?
- 1.5. Классификация эмульсий по концентрации частиц дисперсной фазы.
- 1.6. Методы получения эмульсий.

2. Устойчивость и разрушение эмульсий. Обращение фаз

- 2.1. В чем причина термодинамической неустойчивости эмульсий?
- 2.2. Что называют коалесценцией? Способы предотвращения коалесценции.
- 2.3. Классификация эмульгаторов.
- 2.4. Факторы устойчивости, обеспечивающие стабильность эмульсий в присутствии ПАВ, ВМС, неорганических электролитов, тонкодисперсных порошков.
- 2.5. Гидрофильные и гидрофобные эмульгаторы. Правило Банкрофта.
- 2.6. Как можно провести обращение фаз? Приведите примеры.
- 2.7. Способы разрушения эмульсий.

Проверочная работа по теме:

1. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах, если известно

Кислота	C, моль/л	σ , мН/м
Пропионовая	0,0312	69,5
	0,0625	67,7
Масляная	0,0312	65,8
	0,0625	60,4

2. Полистирол с молекулярной массой 300 000 адсорбируется из толуольного раствора на углеродном адсорбенте, имеющем удельную поверхность 0,12 м²/г. Величина предельной адсорбции при образовании монослоя равна 0,033 г/кг. Рассчитайте число молекул полистирола на поверхности 1 кг адсорбента. $N_a=6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль
3. Фильтрующая коробка противогАЗа, в которой находится адсорбент, имеет определенный срок действия. Почему противогАЗ не защищает, если он проработал дольше указанного срока?

Контрольные материалы:

1. Определение дисперсной системы, дисперсной фазы и дисперсионной среды. Признаки и примеры дисперсных систем.
2. Понятие свободной поверхностной энергии; причина избытка свободной поверхностной энергии на любой границе раздела фаз и пути самопроизвольного уменьшения свободной энергии для систем с жидкой дисперсионной средой.
3. Что называют поверхностным натяжением.
4. Виды поверхностных явлений (адсорбция, смачивание, адгезия) и причины их протекания.

9 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ»

9.1 Тема №1: «Строение мицеллы лиофобных золей. Электрокинетические явления»

Цель занятия:

Электрический заряд может возникать на любой твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью. Значение удельного заряда сравнительно небольшое: например, для куска глины (массой 1 кг) на границе с водой оно составляет несколько десятков милликулонов. Мелкие частицы глины общей массой 1 кг реализуют поверхность в миллионы раз большую, чем её сплошной кусок, что приводит к резкому увеличению заряда поверхности. Возникают особые электрокинетические явления, характерные только для дисперсных систем.

Несмотря на различие электрокинетических явлений, все они связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются дзета-потенциалом, который именно поэтому и называют электрокинетическим. Электрокинетические явления сопутствуют технологическим процессам во многих отраслях промышленности.

Электрофорез используют для получения новых материалов, нанесения покрытий, очистки веществ от примесей и выделения продуктов, извлечения мелких частиц из раствора, не поддающегося фильтрации.

Электроосмос применяют для удаления избыточной влаги из капиллярно-пористых тел. Например, для обезвоживания древесины, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности и др. Влажную массу помещают между электродами, а вода в зависимости от структуры ДЭС движется к одному из них и собирается в емкость. Электроосмосом очищают дисперсионную среду коллоидных растворов, воду, желатин и др.

При движении нефти по трубопроводам **потенциал течения** имеет высокое значение и может привести к электрическому пробое, пожару или взрыву. По той же причине опасно наливать бензин в полиэтиленовую емкость, так как при опорожнении канистры возникает потенциал течения, который может вызвать искру и воспламенить бензин.

План и содержание занятия представлен в таблице 9.1.

Таблица 9.1–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Строение мицеллы лиофобных золей. Электрокинетические явления»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Дисперсные системы. 2. Методы получения и очистки золей. 3. Электрокинетические явления. Пути образования ДЭС. 4. Строение мицеллы коллоидного раствора.
4.	Решение задач по теме «Строение мицеллы лиофобного золь». Лабораторная работа «Получение и очистка дисперсных систем».
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Дисперсные системы

- 1.1. Какие системы называются дисперсными?
- 1.2. Что такое дисперсная фаза, дисперсионная среда?
- 1.3. Что называется степенью дисперсности?
- 1.4. Как классифицируют дисперсные системы по степени дисперсности? Сравните свойства систем, отличающихся по степени дисперсности.
- 1.5. Какие системы относятся к свободнодисперсным и связнодисперсным? Приведите примеры.
- 1.6. Как классифицируют дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды?
- 1.7. По какому признаку системы классифицируют на лиофильные и лиофобные?

2. Методы получения и очистки зольей

- 2.1. Что означает термин «диспергирование»?
- 2.2. Как проводится механическое диспергирование?
- 2.3. В чем суть ультразвукового диспергирования?
- 2.4. Что представляет собой электрическое диспергирование?
- 2.5. Что означает термин «конденсация»?
- 2.6. Какие виды физической конденсации существуют?
- 2.7. К чему сводится химическая конденсация?
- 2.8. Какие условия необходимо выполнить, чтобы в ходе химической реакции получить золь, а не осадок малорастворимого вещества?
- 2.9. Какой метод получения зольей называется пептизацией?
- 2.10. Чем отличается непосредственная пептизация от посредственной?
- 2.11. Как очищают золи от молекул и ионов – примесей?
- 2.12. Как можно интенсифицировать процесс диализа?
- 2.13. С какой целью применяют ультрафильтрацию?

3. Электрокинетические явления. Пути образования ДЭС

- 3.1. Какие явления относятся к электрокинетическим?
- 3.2. Раскройте содержание опыта Рейсса.
- 3.3. Что наблюдается в эффектах протекания и седиментации?
- 3.3. Какова причина существования электрокинетических явлений?
- 3.4. Какие пути образования ДЭС существуют?
- 3.5. К чему сводится путь избирательной адсорбции ионов?
- 3.6. Сущность пути частичной ионизации поверхностных молекул.
- 3.7. Какие ионы играют роль потенциалопределяющих?

4. Строение мицеллы коллоидного раствора

- 4.1. Какова модель ДЭС по теории Гельмгольца-Перрена?
- 4.2. Что представляет ДЭС по теории Гуи-Чепмена?
- 4.3. Какие силы взаимодействия между ПОИ и ПИ учтены в теории Штерна?
- 4.4. Каково строение ДЭС по Штерну?
- 4.5. Что представляют собой адсорбционный и диффузный слои?
- 4.6. В связи с чем вводится понятие «плоскость скольжения»?
- 4.7. Чем представлены агрегат, ядро, частица и мицелла?
- 4.8. Какие ионы определяют знак заряда частицы (гранулы)?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлены примеры задач с вариантом решения.

Задача 1. Рассчитайте ζ - потенциал частиц кварцевого стекла, если скорость передвижения этих частиц в водном растворе NaCl равна 2,2 мкм/с при постоянной напряженности электрического поля 100 В/м. Вязкость раствора NaCl $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость 82, температура 298К.

Решение. Электрокинетический потенциал (ζ - потенциал) рассчитывается по уравнению Гельмгольца – Смолуховского, которое в применении к электрофорезу имеет вид:

$$\xi = \frac{\eta U_o}{\varepsilon \varepsilon_o H},$$

где η – вязкость раствора, Па·с; U – линейная скорость движения частиц фазы, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м; ε – диэлектрическая проницаемость, ε_o – электрическая постоянная ($\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Подставляя значения всех величин в СИ, получим:

$$\xi = \frac{2,2 \cdot 10^{-6} \cdot 1,14 \cdot 10^{-3}}{82 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 100} = 0,03456 \text{ В} = 34,6 \text{ мВ}.$$

Задача 2. Рассчитайте электрокинетический потенциал частиц корунда в водном растворе по следующим данным: скорость электроосмоса через корундовую мембрану 0,02 мл/с, удельная электрическая проводимость раствора $1,2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, поверхностная проводимость $2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость раствора $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, сила тока при осмосе $1,5 \cdot 10^{-2}$ А, относительная диэлектрическая проницаемость 80,1.

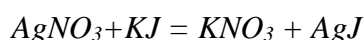
Решение. Уравнение Гельмгольца – Смолуховского для электроосмоса имеет

вид: $\delta = \frac{V\eta\chi}{I\varepsilon\varepsilon_o}$, где V – объемная скорость течения жидкости, м³/с; χ – удельная электрическая

проводимость, равная сумме объемной и поверхностной проводимости ($\chi = \chi_v + \chi_s$), См·м⁻¹, I – сила тока, А.

$$\zeta = \frac{0,02 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot (1,2 + 2,0) \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,06 \text{ В} = 60 \text{ мВ}.$$

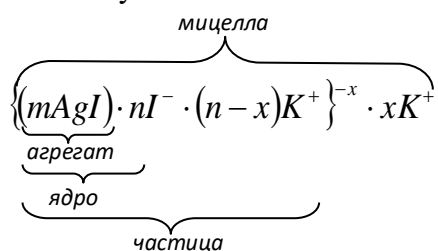
Задача 3. Образование золя AgI.



Если к раствору KI медленно, по каплям, прибавлять раствор $AgNO_3$, то образующиеся молекулы AgI начинают агрегироваться (для малорастворимых солей энергия гидратации всегда меньше энергии кристаллической решетки). На образующихся агрегатах самопроизвольно адсорбируются ионы I^- (т.к. в избытке KI) и достраивают кристаллическую решетку. Они находятся на поверхности твердой фазы, придают ей заряд и называются *потенциалопределяющими*. Этот процесс происходит в соответствии с правилом Фаянса: на твердой поверхности из раствора в первую очередь адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку или изоморфные им.

Агрегат вместе с адсорбированными на нем ионами составляет ядро мицеллы. Так как ядро мицеллы имеет заряд, то к нему силами электростатической природы притягиваются *противоионы*, в данном случае, ионы K^+ . Часть из них находится в непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое и при движении в электрическом поле движется вместе с ядром. Ядро вместе с этой частью противоионов называют собственно коллоидной частицей; она имеет заряд, в данном случае отрицательный. Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют диффузный слой. Эти ионы слабо связаны с ядром и не движутся с ним в электрическом поле. Граница между диффузным слоем и собственно коллоидной частицей, по которой мицелла разрывается при электрофорезе, называется плоскостью или границей скольжения.

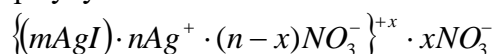
В данном случае можно написать следующую формулу мицеллы:



На первом месте в круглых скобках указывается вещество, из которого построена частица, m - это количество агрегированных частиц, n - число потенциалопределяющих ионов, $(n-x)$ - число противоионов в адсорбционном слое, x - число противоионов в диффузионном слое. Фигурные скобки определяют границу скольжения – границу коллоидной частицы.

При движении в дисперсионной среде часть противоионов (диффузионный слой) отстает и движется, по сути, коллоидная частица. Она имеет заряд, величина его равна ζ -потенциалу, а знак совпадает с зарядом ядра. В данном случае он отрицательный.

Если теперь к раствору $AgNO_3$ (он в избытке) медленно прибавлять раствор KI , то на поверхности образующихся кристалликов адсорбируются ионы Ag^+ , и ядро мицеллы заряжается положительно, а противоионами будут ионы NO_3^- . Получается золь, мицелла которого имеет следующую формулу:



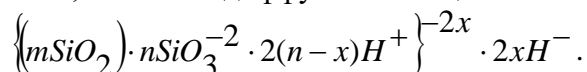
коллоидная частица заряжена положительно.

Задача 4. Образование золя кремниевой кислоты.

Мицелла этого золя возникает за счет диссоциации вещества дисперсной фазы. Расположенные на поверхности молекулы SiO_2 , реагируя с водой образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует



Все образовавшиеся ионы SiO_3^{2-} (n ионов) прочно связаны с ядром и являются потенциалопределяющими. Противоионами служат H^+ ионы, общее их число $2n$, часть их $2(n-x)$ в адсорбционном слое, часть $2x$ в диффузионном. Мицелла имеет следующую формулу:



Контрольные материалы (пример билета):

1. Какие дисперсные системы относятся к зольям?
2. Как классифицируют эмульсии?
3. Указать методы определения типа эмульсии.
4. Что такое коалесценция и каковы ее причины?
5. Классификация эмульгаторов.
6. В чем заключается обращение фаз и как оно проводится?
7. Сформулировать правило Банкрофта.
8. Золь гидроксида железа (III) получен методом гидролиза хлорида железа (III). Напишите формулу мицеллы золя $Fe(OH)_3$. Укажите метод получения золя, путь образования ДЭС, знак заряда частиц.
9. В каком порядке следует сливать растворы а) $CdCl_2$ и Na_2S б) $AgNO_3$ и KI , чтобы получить золи с отрицательно заряженными частицами? Напишите формулы мицелл зольей и дайте ответы на вопросы.

9.2. Тема №2: «Устойчивость, коагуляция и стабилизация лиофобных зольей»

Цель занятия:

Проблема устойчивости – это проблема «жизни» и «смерти» дисперсной системы. Для получения устойчивых систем в них вводят стабилизаторы. Так получают эмульсии, эмульсионные основы для мазей, суспензии. Велико значение коллоидной защиты, используемой при получении лекарственных препаратов серебра – протаргола и колларгола – и играющей важную биологическую роль. Например, белки крови защищают капельки жира, холестерина и других гидрофобных веществ, содержащихся в организме, препятствуя

их коагуляции. Снижение степени этой защиты приводит к отложению солей кальция и холестерина в стенках сосудов (кальциноз, атеросклероз), выпадению солей мочевой кислоты (при подагре), образованию камней в почках и т.д.

Не менее важной для практики является и обратная задача – разрушение дисперсных систем - дымов, туманов, промышленных и сточных вод и т.д. Коагуляционные процессы протекают и в природе. С ними, в частности, связаны процессы почвообразования.

План и содержание занятия представлен в таблице 9.2.

Таблица 9.2–План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Устойчивость, коагуляция и стабилизация лиофобных золей»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Термодинамический и электрокинетический потенциалы. Влияние на их величины индифферентных и неиндифферентных электролитов. 2. Виды устойчивости дисперсных систем. Электролитная коагуляция. 3. Особые явления, наблюдающиеся при электролитной коагуляции.
4.	Решение задач по теме «Устойчивость, коагуляция и стабилизация лиофобных золей». Лабораторная работа «Коагуляция и стабилизация лиофобных золей».
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Термодинамический и электрокинетический потенциалы. Влияние на их величины индифферентных и неиндифферентных электролитов

- 1.1. На какой границе раздела возникает ϕ -потенциал?
- 1.2. Чем определяется величина ϕ -потенциала?
- 1.3. Почему ξ -потенциал называется электрокинетическим?
- 1.4. Как графически находится величина ξ -потенциала?
- 1.5. Как влияет толщина диффузного слоя на величину ξ -потенциала?
- 1.6. Какие электролиты называются индифферентными?
- 1.7. Какой потенциал и как изменяется при добавлении в золь индифферентного электролита?
- 1.8. Какие электролиты относятся к неиндифферентным?
- 1.9. На какие потенциалы и как оказывает влияние добавление в золь неиндифферентного электролита?

2. Виды устойчивости дисперсных систем. Электролитная коагуляция

- 2.1. Что такое агрегативная устойчивость?
- 2.2. Что такое седиментационная (кинетическая) устойчивость? Каким молекулярно-кинетическим свойством она поддерживается?
- 2.3. Что такое коагуляция и седиментация?
- 2.4. С потерей каких видов устойчивости связаны скрытая и явная стадии коагуляции?
- 2.5. Как можно вызвать коагуляцию?
- 2.6. Сформулируйте правила электролитной коагуляции.
- 2.7. Раскройте природу сил, действующих между частицами в золе. Как они изменяются с расстоянием? Дайте анализ результирующей кривой (по теории ДЛФО).
- 2.7. В чем сущность нейтрализационной и концентрационной коагуляции?

3. Особые явления, наблюдающиеся при электролитной коагуляции

- 3.1. При каком условии может наблюдаться привыкание зольей?
- 3.2. Какова причина привыкания зольей?
- 3.3. Какие виды привыкания существуют?
- 3.4. Что понимают под аддитивностью, антагонизмом и синергизмом электролитов?
- 3.5. В каком случае может наблюдаться аддитивное действие электролитов?
- 3.6. Что приводит к антагонизму электролитов?
- 3.7. Какими свойствами должны обладать ионы электролита, чтобы при его добавлении в золь наблюдалось чередование зон?
- 3.8. Что понимают под «коллоидной защитой»?
- 3.9. Дайте определение «золотому числу».
- 3.10. Какие стабилизирующие факторы сообщает ВМС золю?
- 3.11. Чем отличается защищенный золь от незащищенного?
- 3.12. Значение «коллоидной защиты».

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлены примеры задач с вариантом решения.

Задача 1. Какой объем раствора электролита $K_2Cr_2O_7$ нужно добавить к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя Al_2O_3 , чтобы вызвать его коагуляцию? Концентрация электролита $0,015 \text{ кмоль/м}^3$, порог коагуляции равен $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$.

Решение: Порог коагуляции ($c_{кр}$) это минимальная концентрация электролита, при

$$c_{кр} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V},$$

которой в дисперсной системе начинается коагуляция, рассчитывается по формуле:

$$c_{кр} = \frac{c_1 \cdot V_1}{(V_1 + V_2)}, \quad V_1 = \frac{c_{кр} \cdot V_2}{c_1 - c_{кр}},$$

где c_1 – концентрация электролита; V_1 – наименьший объем электролита, достаточный для коагуляции данного объема золя; V_2 – объем золя, V – объем смеси ($V_1 + V_2$)

$$V_1 = \frac{6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,015 - 0,00063} = 43,84 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 43,8 \text{ мл}$$

Задача 2. Определить знак заряда коллоидных частиц и порог коагуляции электролитов, если для того, чтобы вызвать коагуляцию $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ золя $Al(OH)_3$, был израсходован следующий объем растворов электролитов указанной концентрации:

Электролит	KNO_3	$MgCrO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	13,3	3,4	0,074
$C, \text{ кмоль/м}^3$	0,45	0,028	0,054

Решение:

$$C_{кр}(KNO_3) = \frac{0,45 \cdot 13,3 \cdot 10^{-6}}{13,3 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 0,257 \text{ кмоль/м}^3$$

$$C_{кр}(MgCrO_4) = \frac{0,028 \cdot 3,4 \cdot 10^{-6}}{3,4 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 0,007 \text{ кмоль/м}^3$$

$$C_{кр}(K_3[Fe(CN)_6]) = \frac{0,054 \cdot 0,074 \cdot 10^{-6}}{0,074 \cdot 10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6}} = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$$

В ряду указанных электролитов увеличивается заряд аниона, при этом уменьшается порог коагуляции. Значит, в соответствии с правилом Шульце – Гарди, коагулирующее действие оказывает анион, частицы золя $Al(OH)_3$ заряжены положительно.

Контрольные материалы

1. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария, стабилизированного сульфатом калия. Для коагуляции добавляют электролиты: NaCl, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄, K₃PO₄, AlCl₃. Какой из них обладает наибольшей коагулирующей способностью?
2. Порог коагуляции гидрозоля металлического золота, вызываемый NaCl, равен 24 ммоль/л, а K₂SO₄ – 1,15 ммоль/л. Определите знак заряда частиц золя золота.

9.3 Тема №3: «Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем»

Цель занятия:

Молекулярно-кинетическая теория, первоначально разработанная для газов, а затем распространенная на молекулярные и ионные растворы, применима к коллоидным растворам и растворам ВМС. Изучение молекулярно-кинетических свойств: броуновского движения, диффузии, осмоса, гипсометрического распределения части по высоте – важно по двум причинам. Одна из них – экспериментальная проверка основных положений молекулярно-кинетической теории. Вторая причина – использование получаемых результатов для решения практических задач: определения размеров и массы частиц, фракционирования систем, очистки коллоидных растворов, решение проблем стабилизации, разрушения дисперсных систем и др.

Оптические свойства зольей определяются свойствами коллоидных частиц, поэтому, изучая оптические свойства системы, можно установить размер, форму и строение частиц, не видимых в обычный микроскоп. С помощью ультрамикроскопических наблюдений коллоидных систем удалось проверить основные молекулярно-кинетические представления, долгое время носившие гипотетический характер; изучение оптических свойств способствовало количественному толкованию таких процессов как диффузия, броуновское движение, седиментация, коагуляция. Ввиду того, что космическая пыль, туманы, облака и тончайшие взвеси твердых частиц в морской и речных водах являются коллоидными и микрогетерогенными системами, сведения об оптических свойствах этих систем имеют важное практическое приложение.

План и содержание занятия представлен в таблице 9.3.

Таблица 9.3 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Молекулярно-кинетические свойства. 2. Оптические свойства дисперсных систем. Методы исследования, основанные на оптических свойствах.
4.	Решение задач по теме «Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем».
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. Молекулярно-кинетические свойства

1. Какие свойства систем относятся к молекулярно-кинетическим?
2. Какова причина броуновского движения частиц дисперсных систем?
3. Какой количественной величиной описывается это свойство? Как эта величина зависит от размера частиц?
4. Значение открытия броуновского движения для химии.
5. Что такое диффузия? В каком случае наблюдается этот процесс?
6. Как рассчитывается количество продиффундированного вещества?
7. Раскройте физический смысл коэффициента диффузии.
8. От каких факторов зависит коэффициент диффузии?
9. Какой процесс называется осмосом? Что такое осмотическое давление, как оно рассчитывается для растворов неэлектролитов?
10. Как зависит осмотическое давление золей от размера частиц?
11. Что представляет собой гипсометрическое распределение частиц по высоте?
12. Как рассчитывается величина $h_{1/2}$, от чего она зависит?
13. Что такое седиментационное равновесие?

2. Оптические свойства дисперсных систем. Методы исследования, основанные на оптических свойствах

1. Какие оптические явления могут наблюдаться при прохождении света через дисперсную систему?
2. Почему коллоидные растворы способны рассеивать свет?
3. Что такое опалесценция?
4. Проанализируйте уравнение Релея.
5. Как работает нефелометр?
6. Какие задачи решаются с помощью нефелометрии?
7. Чем отличается ультрамикроскоп от светового микроскопа?
8. Что можно изучать и определять с помощью ультрамикроскопии?
9. Как проявляется поглощение света золями?

Магистранты на занятиях решают задачи. Ниже представлены примеры задач с вариантами решений.

Задача 1. Частицы бентонита дисперсностью $D = 0,8$ мкм⁻¹ оседают в водной среде под действием силы тяжести. Определите время оседания τ на расстояние $h = 0,1$ м, если плотность бентонита $\rho = 2,1$ г/см³, плотность среды $\rho_0 = 1,1$ г/см³, вязкость среды $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Решение: если соблюдается закон Стокса, то скорость оседания в сплошной среде частиц с радиусом r рассчитывают по уравнению

$$U = \frac{h}{\tau} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta} \text{ для сферических частиц,}$$

$$D = \frac{1}{2r} - \text{дисперсность, тогда } \tau = \frac{9\eta h 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g};$$

$$\tau = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Задача 2. Рассчитайте среднеквадратичный сдвиг и коэффициент диффузии гидрозоля золота за время $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура опыта 293К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Решение: По закону Эйнштейна – Смолуховского среднеквадратичный сдвиг частицы за время τ равен:

$$\bar{\Delta}^2 = 2Dr.$$

Коэффициент диффузии D рассчитывают по уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Тогда среднеквадратичный сдвиг частицы $\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Задача 3. Рассчитайте осмотическое давление гидрозольа SiO_2 при 293 К, имеющего концентрацию $402,7 \text{ кг/м}^3$, если удельная поверхность частиц $S_{уд} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, плотность частиц гидрозольа $2,2 \text{ г/см}^3$.

Решение: $\pi = \nu kT = \frac{\nu}{N_a} RT$; $\nu = \frac{c}{m}$; $m = V \cdot \rho$, где

ν - число частиц в единице объема (число частиц/ м^3),

N_a – число Авогадро,

k – постоянная Больцмана,

c - массовая концентрация, кг/м^3 ,

m - масса одной частицы,

V – объем одной частицы, м^3 ,

ρ - плотность частицы, кг/м^3 .

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho; S_{уд} = \frac{3}{r\rho}; r = \frac{3}{S_{уд}\rho}; [r] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}} \right] = \text{м}$$

$$m = \frac{4\pi 27 \rho}{3 S_{уд}^3 \rho^3} = \frac{36\pi}{S_{уд}^3 \rho^2}; \pi = \frac{c}{36\pi} S_{уд}^3 \rho^2 kT.$$

$$\pi = \frac{402,7}{36 \cdot 3,14} \cdot 2,7^3 \cdot 10^{15} \cdot 2200^2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1372 \text{ Па}.$$

Контрольные материалы

1. В чем отличие молекулярно-кинетических свойств истинных растворов и золей?
2. Какой вид устойчивости дисперсных систем поддерживается броуновским движением?
3. Что такое седиментация? Как её используют на практике?
4. Какие оптические явления наблюдаются при падении света на:
 - а) водный раствор хлорида натрия;
 - б) водный раствор сульфата меди;
 - в) коллоидный раствор канифоли;
 - г) эмульсию типа «масло в воде»;
 - д) коллоидный раствор металлического золота (красного цвета).
5. Приведите примеры использования зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны.
6. При хранении опалесцирующего раствора появилась мутность. На что это указывает?
7. Почему для светофоров выбраны красный, желтый и зеленый цвета?

9.4 Тема №4: «Дисперсные системы»

Цель занятия:

Закрепление и контроль знаний по теме: Дисперсные системы.

План и содержание занятия представлен в таблице 9.4.

Таблица 9.4 – План и содержание занятий

№ п./п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.

2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Дисперсные системы»: письменная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение основных понятий, законов и закономерностей.
4.	Выполнение билета проверочной работы.
5.	Ответы на дополнительные вопросы.
6.	Выходной контроль: проверка решенных билетов.
7.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев вопросы предыдущих практических занятий:

1. Какие системы называются дисперсными?
2. Что такое дисперсная фаза, дисперсионная среда?
3. Что называется степенью дисперсности?
4. Как классифицируют дисперсные системы по степени дисперсности? Сравните свойства систем, отличающихся по степени дисперсности.
5. Какие системы относятся к свободнодисперсным и связнодисперсным? Приведите примеры.
6. Как классифицируют дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды?
7. По какому признаку системы классифицируют на лиофильные и лиофобные?
8. Что означает термин «диспергирование»?
9. Как проводится механическое диспергирование?
10. В чем суть ультразвукового диспергирования?
11. Что представляет собой электрическое диспергирование?
12. Что означает термин «конденсация»?
13. Какие виды физической конденсации существуют?
14. К чему сводится химическая конденсация?
15. Какие условия необходимо выполнить, чтобы в ходе химической реакции получить золь, а не осадок малорастворимого вещества?
16. Какой метод получения золь называется пептизацией?
17. Чем отличается непосредственная пептизация от посредственной?
18. Как очищают золи от молекул и ионов – примесей?
19. Как можно интенсифицировать процесс диализа?
20. С какой целью применяют ультрафильтрацию?
21. Какие явления относятся к электрокинетическим?
22. Раскройте содержание опыта Рейсса.
23. Что наблюдается в эффектах протекания и седиментации?
24. Какова причина существования электрокинетических явлений?
25. Какие пути образования ДЭС существуют?
26. К чему сводится путь избирательной адсорбции ионов?
27. Сущность пути частичной ионизации поверхностных молекул.
28. Какие ионы играют роль потенциалопределяющих?
29. Какова модель ДЭС по теории Гельмгольца-Перрена?
30. Что представляет ДЭС по теории Гуи-Чепмена?
31. Какие силы взаимодействия между ПОИ и ПИ учтены в теории Штерна?
32. Каково строение ДЭС по Штерну?
33. Что представляют собой адсорбционный и диффузный слои?
34. В связи с чем вводится понятие «плоскость скольжения»?
35. Чем представлены агрегат, ядро, частица и мицелла?

36. Какие ионы определяют знак заряда частицы (гранулы)?
37. На какой границе раздела возникает ϕ -потенциал?
38. Чем определяется величина ϕ -потенциала?
39. Почему ξ -потенциал называется электрокинетическим?
40. Как графически находится величина ξ -потенциала?
41. Как влияет толщина диффузного слоя на величину ξ -потенциала?
42. Какие электролиты называются индифферентными?
43. Какой потенциал и как изменяется при добавлении в золь индифферентного электролита?
44. Какие электролиты относятся к неиндифферентным?
45. На какие потенциалы и как оказывает влияние добавление в золь неиндифферентного электролита?
46. Что такое агрегативная устойчивость?
47. Что такое седиментационная (кинетическая) устойчивость? Каким молекулярно-кинетическим свойством она поддерживается?
48. Что такое коагуляция и седиментация?
49. С потерей каких видов устойчивости связаны скрытая и явная стадии коагуляции?
50. Как можно вызвать коагуляцию?
51. Сформулируйте правила электролитной коагуляции.
52. Раскройте природу сил, действующих между частицами в золе. Как они изменяются с расстоянием? Дайте анализ результирующей кривой (по теории ДЛФО).
53. В чем сущность нейтрализационной и концентрационной коагуляции?
54. При каком условии может наблюдаться привыкание зольей?
55. Какова причина привыкания зольей?
56. Какие виды привыкания существуют?
57. Что понимают под аддитивностью, антагонизмом и синергизмом электролитов?
58. В каком случае может наблюдаться аддитивное действие электролитов?
59. Что приводит к антагонизму электролитов?
60. Какими свойствами должны обладать ионы электролита, чтобы при его добавлении в золь наблюдалось чередование зон?
61. Что понимают под «коллоидной защитой»?
62. Дайте определение «золотому числу».
63. Какие стабилизирующие факторы сообщает ВМС золю?
64. Чем отличается защищенный золь от незащищенного?
65. Значение «коллоидной защиты».
66. Какие свойства систем относятся к молекулярно-кинетическим?
67. Какова причина броуновского движения частиц дисперсных систем?
68. Какой количественной величиной описывается это свойство? Как эта величина зависит от размера частиц?
69. Значение открытия броуновского движения для химии.
70. Что такое диффузия? В каком случае наблюдается этот процесс?
71. Как рассчитывается количество продиффундированного вещества?
72. Раскройте физический смысл коэффициента диффузии.
73. От каких факторов зависит коэффициент диффузии?
74. Какой процесс называется осмосом? Что такое осмотическое давление, как оно рассчитывается для растворов неэлектролитов?
75. Как зависит осмотическое давление зольей от размера частиц?
76. Что представляет собой гипсометрическое распределение частиц по высоте?
77. Как рассчитывается величина $h_{1/2}$, от чего она зависит?
78. Что такое седиментационное равновесие?
79. Какие оптические явления могут наблюдаться при прохождении света через дисперсную систему?

80. Почему коллоидные растворы способны рассеивать свет?
81. Что такое опалесценция?
82. Проанализируйте уравнение Релея.
83. Как работает нефелометр?
84. Какие задачи решаются с помощью нефелометрии?
85. Чем отличается ультрамикроскоп от светового микроскопа?
86. Что можно изучать и определять с помощью ультрамикроскопии?
87. Как проявляется поглощение света золями?

Контрольные материалы:

1. Напишите формулы мицелл зольей: $Al(OH)_3$, стабилизированного $AlCl_3$; и SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . К какому электроду будут двигаться коллоидные частицы каждого из указанных зольей при электрофорезе?
2. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного $KAuO_2$. Какой из электролитов $NaCl$, $BaCl_2$ или $AlCl_3$ будет иметь меньший порог коагуляции для данного золя и почему? Определите знак заряда коллоидной частицы. Напишите формулу мицеллы.
3. Золь сульфата бария получен сливанием равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частица перемещается к аноду? Напишите формулу мицеллы золя $BaSO_4$.

10 ЦИКЛ ЗАНЯТИЙ ПО ТЕМЕ «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ»

10.1 Тема №1: «Набухание ВМС»

Цель занятия:

Набухание, возникающее при контакте ВМС с растворителем, играет важную роль в жизни животных и растений, а также в ряде технологических процессов (дубление кож, производство целлюлозы и т.д.). При эксплуатации изделий из полимерных материалов следует учитывать возможность их набухания и подбирать для различных жидких и парообразных сред полимеры, минимально набухающие в этих средах. Наоборот, при переработке полимеров в изделия очень важно, чтобы в соответствующих средах они хорошо набухали.

Получение многих лекарственных форм связано с их стабилизацией растворами ВМС, для чего последние (белки, камеди, пектиновые вещества и т.д.) подвергают набуханию.

Велико физиологическое значение процесса. Так, эритроциты наряду с почками принимают участие в водно-солевом обмене. Это участие выражается в их способности набухать в венозной крови и уменьшать свой объем в легочных капиллярах. Нарушение водно-солевого обмена может привести к набуханию головного мозга и возникновению внутричерепного давления. Набухание наблюдается при протекании воспалительных процессов, образовании отеков, при проникновении кислых жидкостей в ткани, при ожоге кожи крапивой, при укусе насекомыми и т.д. Во всех указанных случаях набухание зависит, главным образом, от изменения в тканях рН среды.

План и содержание занятия представлен в таблице 10.1.

Таблица 10.1 – План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Строение мицеллы лиофобных золь. Электрокинетические явления»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. ВМС. Методы получения, особенности строения, конформации. 2. Набухание ВМС. 3. Полимерные электролиты.
4.	Решение задач по теме «Набухание ВМС». Реферативные сообщения. Лабораторная работа «Набухание ВМС».
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1. ВМС. Методы получения, особенности строения, конформации

1.1. Какие вещества относятся к высокомолекулярным? Какова их природа?

1.2. Какие реакции используются при получении синтетических ВМС? Какое строение могут иметь макромолекулы?

1.3. Какие виды сил действуют между атомами и макромолекулами?

1.4. С чем связана гибкость макромолекул?

1.5. От каких факторов зависит гибкость макромолекул?

1.6. Что такое конформация?

2. Набухание ВМС

2.1. Какой процесс называется набуханием?

2.2. Что является причиной набухания?

2.3. Как количественно можно описать процесс набухания?

2.4. Чем отличается ограниченное набухание от неограниченного?

2.5. Каков механизм набухания?

2.6. Опишите термодинамику набухания.

2.7. Покажите влияние различных факторов на степень и скорость набухания (молекулярная масса,

2.8. температура, возраст, степень измельченности, строение и форма макромолекул, рН среды).

2.9. В каком случае возникает давление набухания?

2.10. Практическая значимость набухания.

3. Полимерные электролиты

3.1. Какие ВМС способны образовывать растворы-электролиты?

3.2. Как классифицируют полиэлектролиты?

3.3. Что такое изоэлектрическая точка белка, каковы методы её определения?

3.4. Каков заряд макромолекулы в среде, более кислой и более основной, чем ИЭТ?

3.5. Как влияет рН на форму макромолекулы?

3.6. Как изменяются свойства раствора белка в зависимости от рН?

3.7. Какой процесс называется высаливанием белка?

3.8. Каков механизм высаливания?

3.9. Отличие высаливания белков от коагуляции золей.

3.10. Практическое применение высаливания.

Контрольные материалы:

1. Какое строение полимерной цепи имеет полиэтилен, если известно, что он эластичен и хорошо растворяется?

2. Набухание и растворение ВМС – самопроизвольные процессы. За счет каких факторов происходит уменьшение свободной энергии системы?

3. В чем состоят сходства и различия между растворами ВМС и золями?

4. Натуральный каучук неограниченно набухает в бензоле, а эбонит совсем не набухает. С чем это связано?

5. К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его ИЭТ = 4, а рН раствора 5?

6. При каком значении рН из раствора, содержащего глобулин (ИЭТ = 7), альбумин (ИЭТ = 4), можно выделить альбумин при электрофорезе?

7. С какой целью проводят высаливание белков? В чем сущность процесса?

8. ВМС. Методы получения, структура и форма макромолекул. Гибкость макромолекул, эластичность. Использование ВМС как стабилизаторов дисперсных систем.

9. При рН = 6 инсулин при электрофорезе остается на старте. К какому электроду будет перемещаться инсулин при электрофорезе в растворе HCl с концентрацией 0,1 моль/л (коэффициент активности равен 0,76)?

10.2 Тема №2: «Вязкость растворов ВМС»

Цель занятия:

Возникновение структур и их характер определяют, измеряя механические свойства систем: вязкость, упругость, пластичность, прочность. Их исследуют методами реологии. Реология – это наука о деформациях и течении материальных систем.

Реологические свойства систем учитываются в технологии лекарств, в частности, мазей. Фармакопея XI издания определяет мази как мягкую лекарственную форму, предназначенную для нанесения на кожу, раны, слизистые оболочки. Термин «мази» охватывает собственно мази, а так же кремы, гели, пасты, линименты. Мягкие лекарственные

средства имеют ньютоновский тип течения и могут характеризоваться определенной структурной вязкостью, псевдопластическими, пластическими и тиксотропными свойствами.

Изучение вязкости биологических растворов (крови, плазмы, сыворотки) дает определенную информацию о свойствах биополимеров и их функциональном состоянии. Так, по зависимости вязкости от pH находят изоэлектрическую точку белков. В биофизике один из методов определения молекулярных масс связан с измерением вязкости.

Вязкость крови является объектом исследования в связи с изучением различных проблем свертываемости крови, микроциркуляции в норме и патологии. Данные о вязкости крови используются при конструировании аппаратуры для искусственного кровообращения, для коррекции реологических свойств крови, а также для диагностики заболеваний. Известно, что вязкость повышается при атеросклерозе, венозных тромбозах, при ревматоидном артрите и т.д. Понижение вязкости крови наблюдается при циррозах печени, желтухе, пневмонии. Изменение вязкости крови – одна из наиболее важных причин изменения скорости оседания эритроцитов (СОЭ).

План и содержание занятия представлен в таблице 10.2.

Таблица 10.2 –План и содержание занятий

№ п/п	Рекомендуемые действия преподавателя
1.	Вводная часть: изложение структуры занятия.
2.	Проверка подготовленности магистрантов к теме занятия «Вязкость растворов ВМС»: устная оценка уровня знаний.
3.	Обсуждение учебных вопросов: 1. Вязкость. Законы Ньютона, Пуазейля, Эйнштейна. 2. Виды вязкости. Факторы, влияющие на вязкость. 3. Вискозиметрия и её применение.
4.	Решение задач по теме «Вязкость растворов ВМС». Реферативные сообщения.
5.	Выходной контроль: проверка решенных задач.
6.	Заключение (подведение итогов занятия, оценка работы магистрантов, задание на следующее занятие).

При подготовке к занятию магистранты изучают материал, рассмотрев следующие вопросы:

1.Вязкость. Законы Ньютона, Пуазейля, Эйнштейна

- 1.1.Что такое вязкость и какова причина её возникновения?
- 1.2.Какое течение жидкости называется ламинарным и турбулентным?
- 1.3.Сформулируйте и запишите закон Ньютона.
- 1.4.О чем говорит постулат Пуазейля? Запишите соответствующее уравнение.
- 1.5.Между какими величинами устанавливает связь закон Эйнштейна?
- 1.6.Для каких систем справедливы рассмотренные законы? Приведите пример ньютоновских и неньютоновских жидкостей.
- 1.7.В чем проявляется и как объясняется аномальный характер вязкости растворов ВМС?

2.Виды вязкости. Факторы, влияющие на вязкость

- 2.1.Что такое удельная и относительная вязкость? Как их рассчитывают?
- 2.2.Уравнение Штаудингера. Введите понятие приведенной вязкости.
- 2.3.Дайте определение характеристической вязкости. Запишите уравнение Марка-Хаувинка.
- 2.4.Рассмотрите влияние на вязкость таких факторов, как температура, концентрация раствора, время, добавки, pH среды.

3.Вискозиметрия и её применение

- 3.1.Какой метод исследования называется вискозиметрией?

- 3.2. Как рассчитывается вязкость по данным метода падающего шарика? Запишите уравнение.
- 3.3. Какие виды вискозиметров вам известны?
- 3.4. Как определяется вязкость с помощью капиллярного вискозиметра?
- 3.5. Как работают ротационные вискозиметры?
- 3.6. Определение формы макромолекул, молекулярной массы ВМС, ИЭТ белков вискозиметрическим методом.

Контрольные материалы:

1. Константы уравнения для синтетического каучука в хлороформе таковы: $\alpha = 0,56$; $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$. Чему равна характеристическая вязкость образца, молекулярная масса которого $3 \cdot 10^5$? (Ответ: $[\eta] = 0,02$ Н)
2. Какую информацию несет коэффициент α в уравнении Марка-Хаувинка?
3. Суспензии – жидкая лекарственная форма, содержащая в качестве дисперсной фазы одно или несколько измельченных порошкообразных веществ, распределенных в жидкой дисперсионной среде. Их устойчивость является обратной величиной скорости седиментации, которая рассчитывается по уравнению Стокса:

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

где ρ – плотность частиц;

ρ_0 – плотность среды;

r – радиус частиц;

η – вязкость среды;

g – ускорение силы тяжести.

Как влияет вязкость среды на устойчивость суспензий?

4. Как определяется вязкость среды с помощью ротационных вискозиметров?
5. Пасты – это высококонцентрированные суспензии, обладающие структурой. Одним из типичных свойств паст является тиксотропия, т.е. способность разжижаться под действием внешних сил и восстанавливать структуру в покое. Предложите метод контроля восстановления структуры и оценки глубины явления тиксотропии.
6. Почему в ИЭТ вязкость растворов белков имеет минимальное значение?

Темы сообщений:

1. Мицеллярные растворы ПАВ. Солюбилизация.
2. Смачивание. Краевой угол смачивания, его экспериментальное определение.
3. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Инверсия смачивания.
4. Методы разделения: электрофорез, высаливание, ультрацентрифугирование, молекулярно-ситовая хроматография (гельфилтрация).
5. Вязкость растворов ВМС: удельная, приведенная, характеристическая вязкость. Уравнения Штаудингера и Марка - Хаувинка. Методы измерения. Практическая значимость вопроса.
6. Аэрозоли, их свойства (молекулярно-кинетические, электрические, оптические). Получение и разрушение аэрозолей.
7. Привыкание золь (положительное и отрицательное) как особое явление, наблюдающееся при электролитной коагуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конюхов В. Ю. Методы исследования материалов и процессов : учебное пособие для вузов / В. Ю. Конюхов, И. А. Гоголадзе, З. В. Мурга. — 2-е изд., испр. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 179 с.
2. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия : учебник для вузов / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 259 с.
3. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 2. Коллоидная химия : учебник для вузов / В. Ю. Конюхов [и др.] ; под редакцией В. Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 309 с.
4. Щукин Е. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 444 с.
5. Кудряшева Н. С. Физическая и коллоидная химия : учебник и практикум для вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 379 с.
6. Казин, В. Н. Физическая химия : учебное пособие для вузов / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков. — 2-е изд., испр. и доп. Москва : Издательство Юрайт, 2022. 182 с.