

Министерство образования Иркутской области
Государственное автономное профессиональное образовательное
учреждение Иркутской области
«Братский индустриально-металлургический техникум»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

О.Е. Рогова

«18» февраля 2022 г.



Методические указания по выполнению
лабораторных работ и практических занятий для студентов
по учебной дисциплине «Физическая химия»
программы подготовки специалистов среднего звена
специальности 22.02.02 «Металлургия цветных металлов»

Братск 2022

Методические указания по выполнению лабораторных работ и практических занятий для студентов разработаны на основе рабочей программы учебной дисциплины Физическая химия основной профессиональной образовательной программы по специальности 22.02.02 Metallургия цветных металлов

Разработчик: Антипина О.А., преподаватель ГАПОУ БРИМТ




Утверждено на заседании ПЦК

Протокол № 6 от 17. 02. 2022 г.

Председатель ПЦК общетехнического цикла, преподаватель ГАПОУ БРИМТ

Столярова М.В.



СОДЕРЖАНИЕ

1. Пояснительная записка	4
2. Общие требования для студентов по выполнению работы и оформлению отчета, критерии оценивания работ.....	7
3. Требования по охране труда при выполнении лабораторных работ и практических занятий по УД Физическая химия.....	12
4. Описание лабораторных работ, практических занятий.....	
Практическое занятие № 1 «Расчет парциальных объемов и давлений, плотности газовых смесей».....	15
Лабораторная работа № 1 «Измерение коэффициента вязкости различными способами».....	20
Лабораторная работа № 2 «Определение теплового эффекта химической реакции».....	27
Практическое занятие № 2 «Расчет термодинамических и термохимических величин».....	34
Лабораторная работа № 3 «Определение скорости протекания реакции и зависимости от различных факторов».....	42
Практическое занятие № 3 «Расчет константы скорости и порядка химической реакции».....	
Лабораторная работа № 4 «Определение коэффициента распределения вещества».....	56
Практическое занятие № 4 «Расчет количественного состава и физико-химических характеристик различных растворов».....	60
Практическое занятие № 5 «Расчет ЭДС гальванических элементов и определение направления процесса».....	67
Лабораторная работа № 5 «Получение коллоидных растворов и изучение их свойств».....	77
Практическое занятие № 6 «Расчет состава и количества штейна и шлака».....	86
Практическое занятие № 7 «Изучение фазовых диаграмм состояния Me-O, Me-S».....	90
Практическое занятие № 8 «Термодинамические расчеты процессов выщелачивания».....	94

1. Пояснительная записка

Настоящие указания по выполнению лабораторных работ и практических занятий студентами образовательного учреждения среднего профессионального образования ГАПОУ БрИМТ предназначены для подготовки специалистов среднего звена согласно:

- Федерального государственного образовательного стандарта (ФГОС) по специальности среднего профессионального образования 22.02.02 «Металлургия цветных металлов», рабочей программы учебной дисциплины «Физическая химия».

Лабораторные работы и практические занятия составляют важную и обязательную часть теоретического и практического обучения студентов профессиональных образовательных организаций среднего профессионального образования. Эффективная организация вышеперечисленных форм учебной деятельности в преподавании учебных дисциплин способствует формированию требуемых ФГОС СПО результатов обучения - профессиональных и общих компетенций, основанных на практическом опыте, умениях, знаниях.

Выполнение студентами лабораторных работ и практических занятий направлено на достижение следующих целей:

- обобщение, систематизация, углубление, закрепление полученных теоретических знаний;
- формирование умений, получение первоначального практического опыта по выполнению профессиональных задач в соответствии с требованиями к результатам освоения дисциплины. Освоенные на практических и лабораторных занятиях умения в совокупности с усвоенными знаниями и полученным практическим опытом при прохождении учебной и производственной практики формируют профессиональные компетенции;
- совершенствование умений применять полученные знания на практике, реализация единства интеллектуальной и практической деятельности;

- выработка при решении поставленных задач таких профессионально значимых качеств, как творческая инициатива, самостоятельность, ответственность, способность работать в команде и брать на себя ответственность за работу всех членов команды, способность к саморазвитию и самореализации, которые соответствуют общим компетенциям.

В результате аттестации по учебной дисциплине осуществляется комплексная проверка следующих умений и знаний, а также динамика формирования общих компетенций:

Таблица 1.1

Результаты обучения: умения, знания и общие компетенции	Показатели оценки результата	Форма контроля и оценивания
<p>Уметь использовать методы оценки свойств металлов и сплавов. ОК 4. Осуществлять поиск и использование информации, необходимой для эффективного выполнения профессиональных задач, профессионального и личностного развития. ОК 5. Использовать информационно-коммуникационные технологии в профессиональной деятельности.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - обоснованность выбора метода оценки свойств металлов и сплавов; - рациональное распределение времени на все этапы решение задачи; - соблюдение технологической последовательности при выполнении поставленной задачи; - скорость и техничность выполнения работ; - соблюдение техники безопасности при выполнении работ; - результативность информационного поиска. 	<p>Оценка результата выполнения лабораторных работ и практических работ, результат их защиты</p>
<p>Знать: теоретические основы химических и физико-химических процессов, лежащих в основе металлургического производства.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - ясность, точность и аргументированность изложения ответов при защите лабораторных и практических работ, при устных ответах на вопросы преподавателя. 	<p>Устный опрос, оценка знаний у студентов через оценку выполнения самостоятельных работ. Результаты тестирования.</p>

Методические указания содержат:

- общие требования для студентов по выполнению работы и оформлению отчета, критерии оценивания работ;

- требования по охране труда при выполнении лабораторных работ и ПЗ. Требования к технике безопасности могут отсутствовать для практических занятий, проводимых в аудитории без использования специального оборудования (например, расчетные работы, работы с технической, справочной литературой и другие).

- описание лабораторных работ, практических занятий.

При изучении учебной дисциплины Физическая химия предусматриваются следующие лабораторные работы и практические занятия:

Таблица 1.2

№ п/п	Перечень лабораторных работ и практических занятий	Кол-во часов	Формируемые компетенции (в соответствии с ФГОС)/Достигнутые результаты (в соответствии с ФГОС СПО)
1	Практическое занятие № 1 «Расчет парциальных объемов и давлений, плотности газовых смесей».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
2	Лабораторная работа № 1 «Измерение коэффициента вязкости различными способами».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
3	Лабораторная работа № 2 «Определение теплового эффекта химической реакции».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
4	Практическое занятие № 2 «Расчет термодинамических и термохимических величин».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
5	Лабораторная работа № 3 «Определение скорости протекания реакции и зависимости от различных факторов».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
6	Практическое занятие № 3 «Расчет константы скорости и порядка химической реакции».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31

7	Лабораторная работа № 4 «Определение коэффициента распределения вещества».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
8	Практическое занятие № 4 «Расчет количественного состава и физико-химических характеристик различных растворов».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
9	Практическое занятие № 5 «Расчет ЭДС гальванических элементов и определение направления процесса».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
10	Лабораторная работа № 5 «Получение коллоидных растворов и изучение их свойств».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
11	Практическое занятие № 6 «Расчет состава и количества штейна и шлака».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
12	Практическое занятие № 7 «Изучение фазовых диаграмм состояния Me-O, Me-S».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
13	Практическое занятие № 8 «Термодинамические расчеты процессов выщелачивания».	2 ч.	ОК 4; ОК 5; У1;31
Итого:		26 ч.	

2. Общие требования по выполнению работы и оформлению отчета,
критерии оценивания работ

Подготовка к лабораторным работам

Студент должен приходить на занятия в лабораторию подготовленным.

Каждому занятию предшествует самостоятельная подготовка студента, включающая:

а) ознакомление с содержанием лабораторной работы по методическому пособию;

б) проработку теоретической части по учебникам, рекомендованным в методических указаниях;

Методические указания к лабораторным работам являются только основой для выполнения эксперимента. Теоретическую подготовку к

лабораторной работе необходимо осуществлять с помощью учебной литературы.

В ходе лабораторных занятий можно выделить три части:

Первая - подготовка лабораторной работы и начало её.

Вторая - проведение работы.

Третья - подведение итогов работы, её анализ и оценка.

Оформление работы — последняя, завершающая её стадия.

Оформление позволяет ещё раз вспомнить весь ход проделанной работы, повторить необходимый материал, оценить сделанное, проанализировать качество усвоения знаний, умений и навыков и наметить программу дальнейшего их совершенствования.

Порядок выполнения лабораторных работ:

1. Студент должен прийти подготовленным к лабораторному занятию.
2. Студент должен знать правила по охране труда при работе в химической лаборатории.
3. После проведения работы студент представляет письменный отчет.
4. Отчет о проделанной работе следует выполнять в общей тетради для лабораторных работ в клетку..
5. Студент должен перед выполнением работы ознакомиться с описанием приборов, перечнем посуды и реактивов и порядком выполнения работы.

6. Выполнить опыт.

7. Привести в порядок рабочее место.

8. Составить отчет о работе.

Требования к оформлению отчетов

1. Указывается номер и название работы.
2. Указывается цель работы.
3. Записывается номер и название опыта.
4. Записываются краткое описание хода работы с указанием условий проведения опыта.

5. Записываются наблюдения и уравнения реакций.

6. Делаются выводы.

Критерии оценки выполнения лабораторных работ

Таблица 2.1

Оценка	Критерии
«Отлично»	<p>1. Правильно выполнена работа в полном объеме с соблюдением необходимой последовательности проведения опытов.</p> <p>2. Все опыты проведены в условиях и режимах, обеспечивающих получение результатов и выводов с наибольшей точностью.</p> <p>3. Научно грамотно, логично описаны наблюдения и сформированы выводы из опыта. В представленном отчете правильно и аккуратно выполнены все записи, таблицы, рисунки, графики, уравнения реакций, вычисления и сделаны выводы.</p> <p>4. Проявляются организационно-трудовые умения. Эксперимент осуществляется по плану с учетом охраны труда и правил работы с материалами и оборудованием.</p>
«Хорошо»	<p>1. Опыт проводился в условиях, не обеспечивающих точности измерений.</p> <p>2. Было допущено два-три недочета или более одной грубой ошибки и одного недочета.</p> <p>3. Эксперимент проведен не полностью или в описании наблюдений из опыта или составлении уравнений реакций допущены неточности, выводы сделаны неполные.</p>

«Удовлетворительно»	<p>1. Работа выполняется правильно не менее, чем на половину, однако объем выполненной части таков, что позволяет получить правильные результаты и выводы по основным, принципиально важным задачам работы.</p> <p>2. Работа по началу опыта проведена с помощью преподавателя; или входе проведения опыта и измерений, составлении уравнений реакций допущены ошибки в описании наблюдений, формулировании выводов.</p> <p>3. Допускает грубую ошибку в ходе эксперимента (в объяснении, в оформлении работы, в соблюдении правил охраны труда при работе с материалами и оборудованием), которая исправляется по требованию преподавателя.</p>
«Неудовлетворительно»	<p>1. Выполнил работу не полностью и объем выполненной работы не позволяет сделать правильных выводов.</p> <p>2. Опыты, измерения, вычисления, наблюдения, составление уравнений реакций производились неправильно.</p> <p>3. В ходе работы и в отчете обнаружилось в совокупности все недостатки, отмеченные в требованиях к оценке «3»</p> <p>4. Допускает две и более грубые ошибки в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении, работы, в соблюдении правил охраны труда при работе с веществами и оборудованием, которые не может исправить даже по требованию преподавателя.</p>

По результатам выполнения лабораторных работ студент допускается к экзамену.

Подготовка к практическим работам

Студент должен приходить на занятия подготовленным.

Приступая к выполнению практической работы, студент должен внимательно прочитать цель занятия, краткими теоретическими и учебно-методическими материалами по теме практической работы, ответить на вопросы для закрепления теоретического материала.

Все задания к практической работе должны выполняться в соответствии с указаниями, анализировать полученные в ходе занятия результаты по приведенной методике.

Выполнение практических работ направлено на достижение следующих целей:

- обобщение, систематизация, углубление, закрепление полученных теоретических знаний;
- формирование умений, получение первоначального практического опыта по выполнению профессиональных задач в соответствии с требованиями к результатам освоения дисциплины.

При подготовке к практическим занятиям студент должен:

- ознакомиться с методическими указаниями;
- четко представить себе ход занятий, продумать порядок действий в ходе выполнения работы, вспомнить теоретические основы лекционного курса, в которых раскрывается тема занятий;
- прочитать рекомендованную литературу и ответить на поставленные в задании вопросы.

К каждой к практической работе, после ее выполнения необходимо написать отчет о проделанной работе. Отчет должен включать: тему работы, цель, подробное описание хода работы, если есть контрольные вопросы, то необходимо дать подробные ответы на них.

Критерии оценки выполнения практических работ

Таблица 2.2

Оценка	Критерии
«Отлично»	1. Выполнена работа без ошибок и недочетов; 2. Допущено не более одного недочета.
«Хорошо»	1. Допущено не более одной негрубой ошибки и одного недочета; 2. Допущено не более двух недочетов.
«Удовлетворительно»	1. Допущено не более двух грубых ошибок; 2. Допущены не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; 3. Допущено не более двух-трех негрубых ошибок; 4. Допущены одна негрубая ошибка и три недочета; 5. При отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
«Неудовлетворительно»	1. Допущено число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка "3"; 2. Если правильно выполнил менее половины работы.

По результатам выполнения практических работ студент допускается к экзамену.

3. Требования по охране труда при проведении лабораторных работ практических занятий по учебной дисциплине Физическая химия

1. Общие требования безопасности

1.1. К проведению лабораторно-практических занятий по физической химии допускаются студенты прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и не имеющие противопоказания по состоянию здоровья.

1.2. Студенты должны соблюдать правила поведения, расписание лабораторного и практических занятий, установленные режимы труда и отдыха.

1.3. При проведении лабораторно-практических занятий по физической и коллоидной химии возможно воздействие на студентов следующих опасных и вредных производственных факторов:

- химические ожоги при попадании на кожу или в глаза едких химических веществ;
- термические ожоги при неаккуратном пользовании спиртовками и нагревании жидкостей;
- порезы рук при небрежном обращении с лабораторной посудой;
- отравления парами и газами высокотоксичных химических веществ;
- возникновение пожара при неаккуратном обращении с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями;

1.4. Лаборатория должна быть оснащена аптечкой с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

1.5. Студенты должны соблюдать правила пожарной безопасности, знать места расположения первичных средств пожаротушения. Лаборатория должна быть оснащена первичными средствами пожаротушения: двумя огнетушителями, тарой с песком и накидками из огнезащитной ткани.

1.6. О каждом несчастном случае пострадавший или очевидец несчастного случая должен немедленно сообщить об этом преподавателю.

1.7. В процессе работы студенты должны соблюдать порядок проведения лабораторно-практических занятий, правила личной гигиены, содержать в чистоте рабочее место.

1.8. Студенты, допустившие невыполнение или нарушение инструкции по охране труда, привлекаются к дисциплинарной ответственности и со всеми студентами, проводится внеплановый инструктаж по охране труда.

2. Требования безопасности перед началом работы

2.1. Изучить содержание и порядок проведения лабораторно-практического занятия, а также безопасные приемы его выполнения.

2.2. При проведении работы, связанной с нагреванием жидкости до температуры кипения, использованием разъедающих растворов, подготовить защитные очки.

2.3. Подготовить к работе рабочее место, убрать все лишнее, убрать с проходов сумки.

2.4. Проверить исправность оборудования, приборов, целостность лабораторной посуды.

3. Требования безопасности во время работы

3.1. Соблюдать все указания преподавателя по безопасному обращению с реактивами и растворами, порядку выполнения работы.

3.2. Подготовленный к работе прибор показать преподавателю или лаборанту.

3.3. Запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные данной работой.

3.4. Запрещается вносить в лабораторию и выносить из нее любые вещества без разрешения преподавателя.

3.5. Постоянно поддерживать порядок на рабочем месте, обо всех разливах растворов, а также рассыпанных твердых реактивах немедленно сообщить преподавателю или лаборанту, самостоятельно убирать любые химреактивы запрещается.

3.6. Обо всех неполадках в работе оборудования необходимо ставить в известность преподавателя или лаборанта, устранять самостоятельно неисправности запрещается.

3.7. Перед проведением работы с нагреванием жидкости, использованием едких растворов надеть защитные очки. Не оставлять без присмотра нагревательные приборы.

3.8. Для нагревания жидкостей использовать только тонкостенные сосуды, наполненные жидкостью не более чем на треть. В процессе

нагревания не направлять горлышко сосудов на себя и на своих товарищей, не наклоняться над сосудами и не заглядывать в них.

3.9. Запрещается пробовать любые растворы и реактивы на вкус, а также принимать пищу и напитки в лаборатории физической и коллоидной химии.

4. Требования безопасности в аварийных ситуациях

4.1. При разливе водного раствора кислоты или щелочи, а также при рассыпании твердых реактивов немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту. Не убирать самостоятельно любые вещества.

4.2. При разливе легковоспламеняющихся жидкостей или органических жидкостей немедленно погасить огонь спиртовки и сообщить об этом преподавателю и по его указанию покинуть помещение.

4.3. В случае если разбилась лабораторная посуда, не собирать ее осколки незащищенными руками, а использовать для этой цели щетку и совок.

4.4. При получении травмы сообщить об этом преподавателю, который должен немедленно оказать первую помощь пострадавшему и сообщить администрации техникума.

5. Требования безопасности по окончании работы

5.1. Погасить спиртовку специальным колпачком, не задувать пламя спиртовки ртом, а также не гасить его пальцами.

5.2. Привести в порядок рабочее место, сдать все оборудование, приборы, реактивы, преподавателю и лаборанту, отработанные водные растворы слить в стеклянный сосуд вместимостью не менее 3 л.

4. Описание лабораторных работ и практических занятий

Практическое занятие №1

Тема: Расчет парциальных объемов и давления, плотностей газовых смесей.

Цель: закрепить теоретические знания основных газовых законов; выполнить расчеты парциальных объемов и давления, плотностей газовых смесей; продолжить формирование навыков самостоятельной работы с таблицами.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред. проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Общие теоретические сведения

Идеальный газ – это газ, имеющий объем молекул равный нулю, не имеющий сил межмолекулярного взаимодействия и подчиняющийся уравнению Менделеева-Клайперона.

Уравнение Менделеева-Клайперона отражает взаимосвязь между основными параметрами состояния рабочего тела. Уравнение может быть записано в следующем виде: $P \cdot V = G \cdot R \cdot T$ (1)

где P - абсолютное давление газа, МПа;

V - объем газа, м³ ;

G - масса газа, кг;

R - удельная газовая постоянная, Дж/кг·°С;

T - абсолютное температура идеального газа, °К;

В настоящее время можно утверждать, что ни один из реальных газов не подчиняется газовым законам. Тем не менее, эти специфические газовые законы в термодинамике сохранены, и учение об идеальных газах широко используется в технике, эти законы несложны и достаточно хорошо характеризуют поведение реальных газов при невысоких давлениях и не очень низких температурах, вдали от областей насыщения и критической точки.

Закон Бойля (1662 г.) - Мариотта (1676 г.) - при постоянной температуре ($t = \text{const}$) произведение абсолютного давления и удельного объёма идеального газа сохраняет неизменную величину ($Pv = \text{const}$):

$$P \cdot v = \text{const} \quad (2)$$

$$P \cdot v = f(t)$$

Закон Гей-Люссака (1802 г.) - при постоянном давлении ($p = \text{const}$) объём идеального газа изменяется прямо пропорционально повышению

$$\text{температуры: } v = v_0(1 + \alpha \cdot t) \quad (3)$$

где v_0 - удельный объём газа при температуре $t^{\circ}\text{C}$ и давлении P , $\text{м}^3/\text{кг}$;
 α - температурный коэффициент объёмного расширения идеальных газов при 0°C , $1/273 \text{ K}^{-1}$

t - Температура газа, $^{\circ}\text{C}$.

Задание: Проанализируйте условия задач, выберите оптимальный способ решения, применяя знания, полученные при изучении законов идеальных газов.

Задача № 1. Дымовые газы, образовавшиеся в топке парового котла, охлаждаются с t_1 до t_2 . Во сколько раз уменьшится их объём, если давление газа в начале и конце газохода одинаково. Исходные данные приведены в таблице 1.

Задача № 2. В баллоне содержится газ известной массы при определенном давлении и температуре. Какова вместимость баллона при данных условиях, определить по варианту. Исходные данные приведены в таблице 2; 3.

Таблица 1. Исходные данные

Параметры	Варианты														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
начальная температура $t_1, ^{\circ}\text{C}$	120	110	125	131	134	950	137	138	123	118	117	113	100	123	115
конечная температура	205	215	210	185	190	173	169	178	200	210	230	242	213	165	194

ура t_2 , °C															
Параметры	Варианты														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
начальная температура t_1 , °C	1150	1160	1170	1205	1220	1315	1415	1350	1362	1470	1520	1290	1300	990	1400
конечная температура t_2 , °C	110	115	120	130	140	125	135	150	160	170	170	190	220	230	250

Вариант	Параметр			
	Наименование газа	масса газа G, кг	давление газа P, МПа	начальная температура t_1 , °C
1	Кислород	1,2	8,3	15
2	Воздух	2	7,7	13
3	Водород	3	7,9	12
4	Азот	4	8,5	14
5	Оксид углерода	2,1	9,1	15
6	Гелий	2,6	7,3	20
7	Метан	3,2	9,7	25
8	Диоксид углерода	3,7	10	29
9	Кислород	1,7	9,2	30
10	Азот	4,2	10,5	32
11	Метан	4,6	11,2	28
12	Воздух	5,1	5,6	39
13	Гелий	5,5	6,7	42
14	Кислород	2,9	7,7	45
15	Метан	3,9	9,1	52
16	Оксид углерода	4,2	5,5	19

17	Гелий	4,5	5	53
18	Азот	4,7	6	55
19	Кислород	5,1	7	19
20	Метан	5,9	11,5	62
21	Диоксид углерода	6,3	10,4	75
22	Воздух	6,7	9,9	81
23	Гелий	6,9	10,7	20
24	Азот	7,1	10,9	44
25	Кислород	7,3	12	10
26	Оксид углерода	8,5	12,1	5
27	Метан	8,2	13	90
28	Азот	9	14,1	96
29	Водород	11	13,8	53
30	Гелий	10,6	15	106

Таблица 2. Исходные данные

Таблица 3. Значение молярной массы веществ

№ п/п	Вещество	Обозначение	Молярная масса μ , кг/кмоль
1	Водород	H ₂	2,016
2	Гелий	He	4,003
3	Метан	CH ₄	16,043
4	Азот	N ₂	28,013
5	Оксид углерода	CO	28,011
6	Воздух	-	28,97
7	Кислород	O ₂	32
8	Диоксид углерода	CO ₂	44,011

1. Перед решением предложенных задач, необходимо все физические величины перевести в систему СИ.
2. Из таблицы 3 в исходные данные добавить соответствующие молярные массы газов и определить удельную газовую постоянную (задача №2):

$$R = \frac{R}{\mu}, \text{ Дж/кг} \cdot \text{ } ^\circ\text{K} \quad (4)$$

где R - универсальная газовая постоянная, 8314 Дж/кмоль·°K;

μ - молярная масса газа, кг/кмоль.

3. Перед решением, задач определить какому газовому закону соответствует каждая задача, и использовать его для решения.
4. Сделать вывод.
5. Ответить на контрольные вопросы.

Контрольные вопросы к ПЗ №1

1. Сформулируйте положение и поясните основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
2. Что называется идеальным и реальным газом? При каких условиях свойства идеального и реального газов становятся близкими?
3. Сформулируйте основной закон идеальных газовых смесей.
4. При каких условиях реальные газовые смеси отклоняются от идеальных газовых смесей?
5. Дайте определения парциального давления и парциального объема. Запишите формулы данных параметров.

Лабораторная работа № 1

Тема: «Изменение относительной вязкости жидкостей различными методами»

Цель: практическим путем научиться определять вязкость жидкости капиллярным методом и методом падающего шарика, экспериментально доказать зависимость вязкости от концентрации и температуры.

Оборудование и реактивы: цилиндр, пипетки, вискозиметр, секундомер, шарики, груша, вода, раствор желатина, CuSO_4 , крахмал, сахара, хлорид натрия.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Общие теоретические сведения

Вязкость - это внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости и зависящее от сил взаимодействия между молекулами.

Зависимость внутреннего трения от различных факторов выражают законом Ньютона, который математически записывается:

$$F = \eta \frac{du}{dx} \cdot S \quad (1)$$

где F -сила трения, S -площадь передвигающегося слоя, $\frac{du}{dx}$ – градиент (перепад) скорости; η - коэффициент динамической вязкости.

Коэффициент вязкости и его размерность в СИ:

$$\eta = \frac{F dx}{S du}; \frac{Н \cdot м}{м^2 \cdot сек \cdot м^2} = \frac{Н \cdot с}{м^2} = Па \cdot с \quad (2)$$

$\eta = г/см \cdot с$ (Пуаз); $0.01 П =$ сантипуаз (сП)

$1 П = 0,1 Па \cdot с$; $1 сП = 10^{-3} Па \cdot с$

Методы измерения вязкости жидкости

Широкое распространение получил капиллярный метод падающего шарика

Капиллярный метод. Прибор, применяемый для измерения вязкости, называется вискозиметром.

Вискозиметр имеет вид U-образной трубки. В колене а имеется расширение с двумя метками А и В, которое проходит в капилляр. В колено б наливают исследуемую жидкость. Затем поднимают ее с помощью резиновой груши в колено а, выше метки А. Секундомером определяют время истечения объема жидкости, заключенного между метками А и В.

Для течения жидкости в капиллярах существует зависимость, которая установлена Пуазейлем:

$$\eta = \frac{\pi r^4 P^* t}{8Vl}, \quad (3)$$

где V - объем жидкости, вытекающей из капилляра;

r - радиус капилляра;

P - давление, при котором вытекает жидкость;

t - время течения жидкости;

l - длина капилляра.

Проще определить коэффициент вязкости по отношению к стандартной жидкости - воде.

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 P_0 t_0}{8Vl} \quad (4)$$

$$\eta_x = \frac{\pi r^4 P_x t_x}{8Vl} \quad (5)$$

Разделив уравнение (4) на (5), получаем:

$$\frac{\eta_0}{\eta_x} = \frac{P_0 t_0}{P_x t_x} \quad (6)$$

Т.к. обе жидкости протекают под давлением собственной тяжести, то отношение давлений можно заменить отношением плотностей; откуда:

$$\eta_x = \eta_0 \frac{P_x t_x}{P_0 t_0} \quad (7)$$

Величины t_x , t_0 , P_x определяют опытным путем при постоянной температуре, η_0 , P_0 находят из справочников

Метод падающего шарика Вискозиметр с падающим шариком изображен на рис.2

Шарик из известного материала под действием силы тяжести падает в вязкой среде. Встречает сопротивление, величина которого выражается законом Стока:

$$f = 6\pi r \eta u \quad (8)$$

На падающий шарик сверху действует сила тяжести f_1 , которая равна произведению его объема на плотность и ускорение силы тяжести:

$$f_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_1 * g \quad (9)$$

Снизу действует сила выталкивания f_2 , которая по закону Архимеда равна массе вытесненной жидкости с плотностью ρ_2 :

$$f_2 = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_2 * g \quad (10)$$

Учитывая равномерность падения шарика:

$$f = f_1 - f_2 \quad (11)$$

$$\text{или } 6\pi r^2 \eta u = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_1 - \rho_2), \quad (12)$$

$$\text{откуда } \eta = \frac{2r^2 g (\rho_1 - \rho_2)}{9u}, \quad (13)$$

где r -радиус шарика; ρ_1 -плотность металла шарика; ρ_2 -плотность жидкости; g -ускорение свободного падения; u - скорость падения шарика между метками

по формуле (13) определяем вязкость жидкости, зная скорость падения шарика определенного веса и радиуса в данной жидкости

Ход работы

Опыт №1. Определение коэффициента жидкости методом падающего шарика (метод Стокса).

Оборудование и реактивы: масло, цилиндр, шарики, секундомер.

Алгоритм выполнения опыта № 1

Взять 5 шариков разных размеров. Измерить диаметр каждого шарика. Цилиндр заполнить вязкой жидкостью-маслом. Шарик опустить в жидкость и зафиксировать с помощью секундомера время, за которое он проходит расстояние между верхним уровнем жидкости и дном цилиндра. Повторить опыт с оставшимися шариками

Вязкость для каждого случая вычисляют по формуле (13). Произведите заполнение таблицы 1.

Таблица 1

№ шарика	Радиус шарика, г	Время падения t, сек.	Скорость $U=l/t$	Вязкость жидкости, $\eta_{ж}$	Среднее значения, $\eta_{ср}$
1					
2					
3					
4					
5					

Опыт №2. Определение вязкости жидкости при помощи капиллярного вискозиметра.

Оборудование и реактивы: секундомер, резиновая груша, вискозиметр, вода, раствор CuSO_4 .

Алгоритм выполнения опыта № 2

Определить секундомером время истечения воды и исследуемой жидкости одинаковых объемов в одном и том же вискозиметре при одинаковой температуре. Для определения использовать капиллярный вискозиметр. В широкое колено вискозиметра залить пипеткой жидкость. Резиновой грушей жидкость поднять в колене выше верхней метки. Поднятая жидкость под собственным весом опускается вниз по капилляру между метками. Данные эксперимента сводить в таблицу 2 по форме:

Таблица 2

Исследуемая жидкость	Время истечения, сек.	Плотность жидкости, г/см^3	Вязкость жидкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$
Вода			
CuSO_4			

Вывод:

используя капиллярный метод определили вязкость исследуемой жидкости (р-р CuSO_4), путем сравнения с эталонной жидкостью-водой. Поскольку обе жидкости протекают под давлением собственной тяжести, то расчет производили по формуле (7).

Величины $t_{ж}$, t_{H_2O} , $\rho_{ж}$ определили опытным путем при $t=const$; η_{H_2O} и ρ_{H_2O} для той же температуры нашли в справочнике. Сравнивая значения времени истечения жидкостей и полученные данные вязкостей делаем вывод, что вязкость исследуемого раствора ($CuSO_4$) больше эталонной жидкости – H_2O .

Опыт №3. Изучение влияния концентрации на вязкость исследуемой жидкости.

Оборудование и реактивы: 1% раствор желатина, вода, термометр.

Алгоритм выполнения опыта № 3

Для измерения вязкости раствора при различных концентрациях используют 1% раствор желатина. Исследуемые растворы готовят в следующих соотношениях:

Таблица 3

Объем исследуемого раствора, мл.	0	5	10	15	20
Объем воды, мл.	20	10	10	5	0
Концентрация раствора	-	0,25	0,5	0,75	1,0

Измерение вязкости проводить по методике опыта 2.

$$\eta_{отн} = \frac{t_{р-ра}}{t_{р-ля}}$$

где $t_{р-ра}$ – время истечения раствора;

$t_{р-ля}$ – время истечения растворителя

Данные эксперимента сводят в таблицу 4 по форме:

Таблица 4

параметры	H_2O	Концентрация исследуемого раствора, %			
		0,25	0,5	0,75	1

Время истекания, сек.				
t ⁰ . опыта				

Опыт №4. Изучение влияния температуры на вязкость исследуемой жидкости.

Оборудование и реактивы: сахароза, крахмал, хлорид натрия, сульфат меди, термостат, вискозиметр, секундомер.

Алгоритм выполнения опыта № 4

Для проведения опыта используют раствор по указанию преподавателя: сахароза(20-40%), крахмал(1-2%), NaCl, CuSO₄. Перед пропуском жидкости через вискозиметр жидкость выдерживают в термостате не менее 10 минут при заданной температуре.

Данные опыта сводить в таблицу 5 по форме:

Таблица 5

Параметры	Температура, °С					
	20		30		40	
	H ₂ O	Исследуем. Жидкость	H ₂ O	Исследуем. Жидкость	H ₂ O	Исследуем. Жидкость
Время истекания, сек.						

Контрольные вопросы к лабораторной работе 1

1. Дайте определение вязкости жидкости.
2. Поясните физический смысл коэффициента вязкости.
3. Принцип действия капиллярного вискозиметра.
4. Для каких жидкостей применим метод определения вязкости по Стоксу?
5. От каких факторов зависит вязкость жидкостей?

б. Какой метод выберете для определения вязкости спирта, касторового масла?

Лабораторная работа №2

Тема: «Определение теплового эффекта химической реакции»

Цели работы: определить теплоту нейтрализации; определить теплоту реакции окисления; закрепить навыки работы в лаборатории.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Теоретические сведения

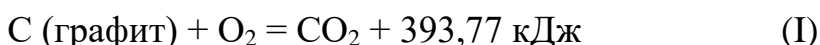
По закону Гесса (1836) суммарный тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных состояний и пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

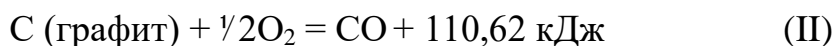
Закон Гесса справедлив при условии, что все процессы протекают либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Закон Гесса является частной формулировкой закона сохранения энергии и первого закона термодинамики и применительно к химическим процессам. Справедливость данного закона иллюстрируется на примере образования диоксида углерода (CO₂). Диоксид углерода из углерода и кислорода можно получить двумя путями:

- а) непосредственным окислением углерода до CO₂;
- б) с образованием оксида углерода CO, с последующим окислением его до CO₂.

Вследствие того, что начальные и конечные состояния системы в случае (а) и (б) одинаковы, то должны быть одинаковы и суммарный тепловой эффект.

Суммирование тепловых эффектов на двух путях подтверждается законом Гесса:

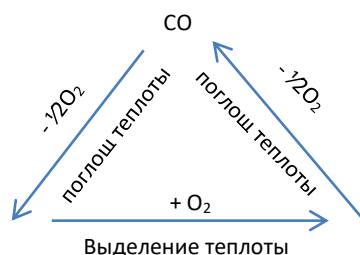




393,77 кДж

Если бы количество теплоты (при начальных и конечных состояний) на различных путях было неодинаково, то, направляя реакцию по первому пути, а затем в обратном направлении – по второму пути, можно было бы получить энергию из ничего, т.е. осуществить « вечный двигатель I рода».

В действительности при протекании таких процессов никакого выигрыша не наблюдается, т. к. сколько энергии выделяется на одном пути, столько же поглотится (при проведении обратных процессов) на другом.



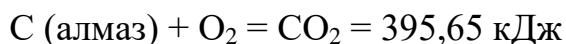
В этом можно убедиться, если представить все процессы в виде цикла (направление проведения реакции показано стрелками).

Система при этом совершает круговой процесс, а суммарная энергия этого процесса равна нулю. Из закона Гесса вытекают следствия:

1. Тепловой эффект разложение химического соединения равен по абсолютной величине и противоположен по закону тепловому эффекту его образования:

$$\bar{Q}_{\text{разл}} = -\bar{Q}_{\text{образ}}; \quad \bar{Q}_{\text{разл}} + \bar{Q}_{\text{образ}} = 0.$$

2. Если осуществляются две реакции, которые приводят из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разность тепловых эффектов этих реакций представляет собой тепловой эффект перехода одного начального в другое. Например: $\text{C (графит)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 = + 393,77 \text{ кДж}$

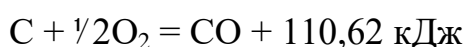
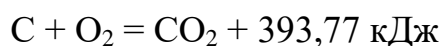


При вычитании первого уравнения из второго получаем

$$C (\text{алмаз}) - C (\text{графит}) = 1,88 \text{ кДж.}$$

Таким образом, 1,88 кДж на г-атом углерода есть тепловой эффект перехода алмаза в графит.

3. При осуществлении двух реакций, которые приводят из одинаковых начальных состояний к различным конечным, разность между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое. Например:



Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$\frac{1}{2}O_2 = CO_2 - CO + 283,15 \text{ кДж или}$$



Величина 283,15 кДж является тепловым эффектом перехода CO в CO₂.

4. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом количества молей всех участвующих в реакции веществ.

Для реакции общего вида: $n_1A + n_2B = n_3C + n_4D + \bar{Q}_x$

тепловой эффект \bar{Q}_x равен: $\bar{Q}_x = (n_3\bar{Q} + n_4\bar{Q}) - (n_1\bar{Q} + n_2\bar{Q})$.

Теплотой образования данного соединения называется количество выделившейся или поглощенной теплоты при образовании одного моля его из простых веществ в килоджоулях. Теплоты образования простых веществ при стандартных условиях (25°C, 101 325 Па) в устойчивом состоянии принимают за нуль.

5. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом количества молей всех реагирующих веществ. Теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании одного моля вещества в токе

кислорода. Для реакции общего вида тепловой эффект реакции рассчитывается по соотношению:

$$\bar{Q}_x = (n_1\bar{Q} + n_2\bar{Q}) - (n_3\bar{Q} + n_4\bar{Q})$$

На основании закона Гесса и следствий, вытекающих из него, рассчитывают тепловые эффекты тех реакций, для которых отсутствуют опытные данные.

Тепловые эффекты многих химических и физических процессов определяют опытным путем (калориметрия) или рассчитывают теоретически, используя величины теплот образования (разложения) и теплот сгорания химических соединений.

Определение теплоты нейтрализации

Для определения теплоты нейтрализации определяют тепловую постоянную калориметра, теплоту разбавления концентрированной кислоты и теплоту ее нейтрализации щелочью.

Тепловая постоянная калориметра представляет собой сумму произведений теплоемкости тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене на их массу:

$$K = \sum m_i c_i, \quad (1)$$

где m_i - масса отдельных частей прибора и жидкости;

c_i – удельная теплоемкость отдельных частей прибора и жидкости.

Следует учитывать, что при смешивании растворов кислоты и щелочи наряду с нейтрализацией идет разбавление кислоты и основания. Измеренный в калориметре тепловой эффект является суммарной величиной:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб. КОН}} + \Delta H_{\text{разб. HCl}}. \quad (2)$$

Для нейтрализации следует брать небольшой избыток щелочей, чтобы полностью нейтрализовать кислоту. Если исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $\Delta H_{\text{разб. КОН}}$ можно

пренебречь и принять, что $\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб. HCl}}$. Теплота разбавления 1 г-экв кислоты рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{разб}} = \frac{N\Delta t 1000}{V k}, \quad (3)$$

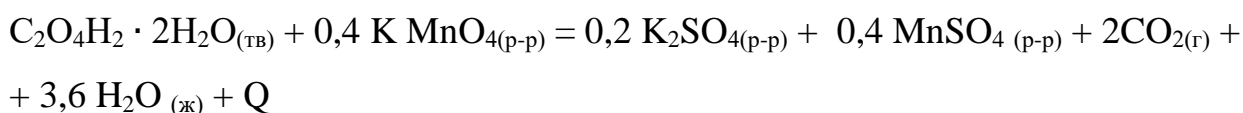
где k – рассчитанная тепловая постоянная калориметра;

V – объем кислоты;

N – нормальность кислоты.

Определение теплоты реакции окисления

Теплоты химических реакций окисления могут быть определены непосредственно при проведении их в калориметре, если они протекают достаточно быстро и доходят до конца или определенного равновесного состояния. Во втором случае после опыта необходимо определить степень превращения исходных веществ. Термодинамически все реакции обратимы, в растворах реакции практически доходят до конца, если хотя бы одно из продуктов выпадает в осадок или выделяется в виде газа. Примером такой реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия:



В этой реакции образующая CO_2 растворяется в воде, что приводит к выделению дополнительной теплоты растворения. Однако при интенсивном перемешивании системы и низком парциальном давлении CO_2 в воздухе устанавливается равновесие раствора с газовой фазой, которое практически смещено вправо. Поэтому в пределах точности определений (1%) можно принять, что вся образующаяся CO_2 будет находиться в газообразном состоянии. Тепловой эффект окисления щавелевой кислоты перманганата калия рассчитывается по уравнению

$$Q_{\text{реакц}} = \frac{W\Delta t M}{m} - Q_{\text{р-р}} \frac{\Delta m}{m}, \quad (4)$$

где M – молекулярная масса $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$; m – навеска $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$; Δm – избыток $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$; $Q_{p-p} = -35,448$ кДж/ моль.

Ход работы

Опыт № 1. Определить тепловую постоянную калориметра по сумме теплоемкостей его деталей и теплоту разбавления концентрированной кислоты и теплоту нейтрализации щелочью.

Оборудование и реактивы: калориметр; HCl (~4н.) KOH(~4н.); дистиллированная вода.

Алгоритм выполнения опыта № 1

Определить концентрацию ~4н раствора HCl, затем измерить в калориметре теплоту ее разбавления. Для этого в ампулу с лампочкой, заранее взвешенную на аналитических весах, ввести 15 мл HCl. Навеску кислоты m_1 определить по разности масс ампулы с кислотой и без нее. Рассчитать объем V кислоты, зная m_1 и ее плотность в калориметрический сосуд налить 350мл дистиллированной воды, собрать калориметр, поместить ампулу в соответствующее отверстие крышки. Наблюдать за измерением температуры так же, как и при определении интегральной теплоты растворения соли. В момент одиннадцатого отчета ампулу разбить острием стеклянной палочки и определить при непрерывном помешивании изменение температуры Δt . По уравнению (3) рассчитать теплоту разбавления 1 г-экв кислоты. После этого калориметр разбавить и промыть все детали дистиллированной водой. В калориметрический сосуд налить 350мл 0,2н. едкого калия. Взять такую же приблизительно навеску кислоты, как при определении теплоты разбавления кислоты, и провести опыт аналогично предыдущему. Рассчитать суммарный тепловой эффект по уравнению (2). По разности ΔH и $\Delta H_{разб}$ вычислить $\Delta H_{нейтр}$. Значение $\Delta H_{разб}$ следует вычесть из суммарной теплоты нейтрализации, так как реакция разведения эндотермическая.

Опыт № 2. Определить теплоту реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде и проверить степень полноты протекания реакции.

Оборудование и реактивы: Термостат; калориметрический сосуд, аналитические весы с разновесами; ампула; дистиллированная вода; H_2SO_4 (30° по массе); KMnO_4 , 0,5 н. ; щавелевая кислота.

Алгоритм выполнения опыта № 2

Включить термостат, установленный на заданную температуру в пределах 24 – 26°. в калориметрический сосуд из бюретки залить 68мл воды, 50 мл 30% -го (по массе) раствора серной кислоты и 32 мл 0,5н. раствора перманганата калия. Установить температуру раствора на 2 ниже температуры воздуха в боксе. На аналитических весах взвесить ампулу, внести в нее 1,2 г щавелевой кислоты и вновь взвесить. Провести калориметрический опыт. Определить графически Δt_1 и время главного периода. Определить суммарную теплоемкость калориметрической системы W . Для определения Δt_2 повторить опыт, внося в ампулу 0,8 г щавелевой кислоты. Определить суммарную теплоемкость калориметрической системы W по уравнению (2). По уравнению (3) рассчитать тепловой эффект окисления щавелевой кислоты перманганата калия для обоих опытов. На основе расчетов сделать вывод о полноте протекания реакции окисления, сопоставив тепловые эффекты обоих опытов.

Контрольные вопросы к лабораторной работе №2

1. Какие величины и почему для реакции при постоянном объеме и давлении, являются функциями состояния?
2. Что такое теплота образования, нейтрализации, разбавления, интегральная теплота растворения?
3. Как вычислить тепловой эффект реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ?

4. Опишите метод определения тепловой постоянной калориметра и истинного изменения температуры в нем. Почему надо записывать ход температуры, а не только начальное и конечное значение ее?
5. Как воспользоваться законом Гесса для определения ΔH реакции, не доступной экспериментальному определению? Приведите примеры.

Практическое занятие № 2

Тема: «Расчет термодинамических и термохимических величин».

Цель: закрепить теоретические знания основных законов термодинамики и термохимии; выполнить расчеты термодинамических и термохимических величин.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Общие теоретические сведения

Термодинамика – это наука, изучающая общие законы взаимного превращения энергии из одной формы в другую.

Химическая термодинамика изучает тепловые эффекты химических процессов, выясняет принципиальную возможность самопроизвольного их протекания и характеризует условия, при которых химические процессы могут находиться в состоянии равновесия.

Термодинамическая система – это отдельное тело или совокупность тел, которые фактически или мысленно могут быть выделены из окружающей среды. При этом имеются в виду макроскопические системы, т.е. системы, состоящие из очень большого числа отдельных частиц.

Изолированная система полностью отделена от своего окружения, т. е. не обменивается с ним ни веществом, ни энергией. Энергия – это способность совершать работу.

Для любой термодинамической функции состояния X ее изменение определяется выражением $\Delta X = X_{\text{конечн}} - X_{\text{начальн}}$. Это изменение ΔX не

зависит от пути, по которому осуществляется изменение состояния системы, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Работа, выполняемая химической системой, определяется выражением

$$A = - P \Delta V.$$

Молярная теплоемкость C_m вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного моля данного вещества на один кельвин.

Первый закон термодинамики математически записывается так:

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

Закон сохранения энергии утверждает, что энергия не может ни создаваться, ни исчезать.

Теплота, поглощаемая системой при постоянном объеме, равна изменению внутренней энергии системы $Q_V = \Delta U$.

Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы $\Delta H = Q_p$.

Изменение энтальпии ΔH определяется выражением $\Delta H = H_2 - H_1$:

- а) если ΔH отрицательно, реакция называется экзотерической;
- б) если ΔH положительно, реакция называется эндотермической.

Стандартная молярная энтальпия реакции – это изменение энтальпии на моль реакции, описываемой ее стехиометрическим уравнением, при стандартных условиях. Стандартные условия – это температура 298 К и 1 атм. Стандартная молярная энтальпия при 298 К имеет обозначение $\Delta H^0_m = (298 \text{ К})$.

Стандартная молярная энтальпия образования любого свободного элемента равна нулю, $\Delta H^0_{\text{обр},m} (298 \text{ К элемент}) = 0$.

Для большинства реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием (щелочью) $\Delta H^0_{\text{н},m} (298 \text{ К}) = - 57,1 \text{ кДж/моль}$.

Закон Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы». Этот закон выполняется при соблюдении следующих условий: при

химической реакции объем или давление постоянны; температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

Наиболее употребительной формулировкой закон Гесса является термодинамическое уравнение $\Delta H = \sum \nu \cdot \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \nu^1 \cdot \Delta H_{\text{исх.}}$, которое позволяет определять энтальпию химической реакции как разность суммарной энтальпии образования реагентов.

Второе начало термодинамики: «Теплота самопроизвольно не может переходить от холодного тела к горячему». Второе начало термодинамики постулирует существование новой функции состояния системы – энтропии (S).

Одной из форм математической записи второго начала термодинамики является равенство–неравенство Клаузиуса $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$.

Стандартное молярное изменение энтропии в химической реакции определяется выражением $\Delta S^0_m = \Delta S^0_{m(\text{продукты})} + \Delta S^0_{m(\text{реагенты})}$.

Функция G является функцией состояния системы и называется свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Это уравнение является одним из основных уравнений химической термодинамики, так как связывает возможность протекания химической реакции (ΔG) с происходящими при этом изменениями H и S.

Величина ΔG зависит от двух слагаемых, которые можно рассматривать как два прямо противоположных фактора:

энтальпийный фактор (ΔH) характеризует стремление частиц к объединению за счет образования более прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии системы, т. е. значение $\Delta H < 0$;

энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S$) отражает стремление частиц к разъединению, к беспорядку, что приводит к увеличению энтропии, т. е. значение $\Delta S > 0$. Этот фактор проявляется тем значительнее, чем выше температура.

Свободная энергия Гиббса является критерием направленности процесса и равновесия в неизолированной системе при изобарно-изотермических условиях.

Реакция может протекать самопроизвольно только при условии $\Delta G < 0$. Для системы, находящейся в состоянии динамического равновесия, $\Delta G^0 = 0$.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы, изменение энергии Гиббса (ΔG) для химической реакции можно рассчитывать, используя следствие из закона Гесса: $\Delta G = \sum v_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_f - \sum v_{\text{исх.}}^1 \cdot \Delta G_f$,

где ΔG – изменение энергии Гиббса для химической реакции, кДж;

ΔG_f – энергия Гиббса образования всех компонентов (исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль).

Задание: Решить следующие задачи, применяя знания, полученные при изучении основных законов термодинамики и термохимии.

Задача 1. Рассчитать тепловой эффект реакции

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{CO}(\text{г})$, протекающей в стандартных условиях.

Таблица 6

Значение $\Delta H_f, 298$, кДж/моль

Соединение	$\text{CO}_2(\text{г})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т})$	$\text{CO}(\text{г})$
$\Delta H_f, 298$, кДж/моль	-393,5	-821,3	-110,5

Ответ (-27,5 кДж)

Задача 2. Определить стандартную теплоту образования Al_2O_3

исходя из следующего термохимического уравнения:

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{SO}_3(\text{г}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})$, $\Delta H^0_{298} = -579,1 \text{ кДж}$

Таблица 7

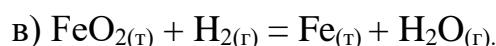
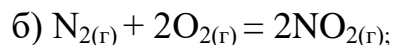
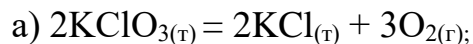
Значение ΔH^0_{298}

Соединение	$\text{SO}_3(\text{г})$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{т})$
ΔH^0_{298} кДж/моль	-395,2	-3439,3

Ответ (-1674,0 кДж/моль)

Задача 3. При сгорании магния массой 3 г в кислороде выделилось 75 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

Задача 4. Определить характер изменения энтропии в каждой из предлагаемых реакций:



Задача 5. Определить изменение энтропии при температуре 298 К для следующей реакции $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = 3\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$.

Значение S^0_{298} ,

Таблица 8

Соединение	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})}$	$\text{C}_{(\text{т})}$	$\text{FeO}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$
S^0_{298} Дж/(моль·К)	146,3	5,7	60,8	197,7

Ответ ($\Delta S^0_{298} = 228,1$ Дж/К).

Задача 6. Определить направление самопроизвольного протекания химической реакции карботермического восстановления хрома:

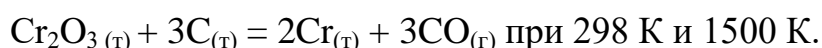


Таблица 9

Справочные данные

Вещество	$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(\text{т})}$	$\text{C}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{Cr}_{(\text{т})}$
$\Delta G^0_{f,298}$,	- 1059,0	0	- 137,2	0
$\Delta H_{f,298}$	- 1140,6	0	- 110,5	0
ΔS_{298} ,	81,2	5,7	197,7	23,6

Ответ (- 3,9 кДж).

Задача 7. Установите, возможно ли при температуре 298 К восстановление оксида железа (III) до свободного металла по уравнению

$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})} = 2 \text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при стандартных состояниях.

Таблица 10

Стандартные энтальпии и энтропии веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	-821,3	89,8
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,6
$\text{Fe}_{(\text{к})}$	0	27,15
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-247,7	188,8

Ответ (54,75 кДж).

Задача 8. Определите температуру начала самопроизвольного процесса $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ при стандартных условиях. Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.

Таблица 11

Стандартные энтальпии и энтропии веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)
CH_4	- 74,9	186,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	- 241,8	188,7
CO_2	- 393,5	213,6
H_2	0	130,6

Ответ (942 К).

Задания в тестовой форме к ПЗ № 2.

Внимательно прочитайте каждое задание, проанализируйте предлагаемые варианты ответов и выберите один правильный.

Вариант №1

1. Характер взаимодействия открытой системы с внешней средой следующий:
- а) обменивается энергией;
 - б) обменивается энергией и веществом;
 - в) не обменивается ни веществом, ни энергией;
 - г) обменивается только веществом

2. Характер взаимодействия изолированной системы с внешней средой следующий:

- а) обменивается энергией;
- б) обменивается энергией и веществом;
- в) не обменивается ни веществом, ни энергией;
- г) обменивается только веществом

3. Отличительные особенности интенсивных параметров системы, следующие:

- а) зависят от агрегатного или фазового состояния вещества;
- б) зависят от количества вещества в системе;
- в) зависят от времени;
- г) не зависят от количества вещества

4. При формировании сложной системы интенсивные свойства:

- а) суммируются;
- б) вычитаются;
- в) умножаются;
- г) выравниваются

5. К интенсивным параметрам относят:

- а) объем, массу, энтальпию, температуру, давление, химический потенциал;
- б) температуру, давление, химический потенциал, плотность;
- в) внутреннюю энергию, энтальпию, давление, плотность, теплоемкость;
- г) объем, массу, энтальпию, внутреннюю энергию, энтропию, теплоемкость

6. Закон, отражающий зависимость между работой, теплотой и внутренней энергией системы:

- а) закон Гесса;
- б) второй закон термодинамики
- в) первый закон термодинамики;
- г) закон Гесса

7. Тепловой эффект химической реакции не зависит от ...

- а) агрегатного состояния исходных веществ;
- б) числа стадий химического процесса;
- в) температуры;
- г) агрегатного состояния продуктов реакции

8. Исходя из уравнения реакции $2C_{\text{(графит)}} + 2H_{2\text{(г)}} \rightarrow C_2H_{4\text{(г)}} \Delta H_{298\text{(г)}}^0 = 52,3 \text{ кДж}$, стандартная энтальпия образования этилена равна ...

- а) $-104,6 \text{ кДж/моль}$;
- б) $-52,3 \text{ кДж/моль}$;
- в) $52,3 \text{ кДж/моль}$;
- г) $104,6 \text{ кДж/моль}$

9. Для реакций, протекающих с участием веществ только в конденсированном состоянии (твердое или жидкое) ...

- а) $\Delta H_{\text{реак}} > \Delta U_{\text{реак}}$;
- б) $\Delta H_{\text{реак}} < \Delta U_{\text{реак}}$;

- б) $\Delta H_{\text{реак}} = \Delta U_{\text{реак}}$; г) могут реализоваться все случаи
10. Выберите верное утверждение для изменения энтальпии и внутренней энергии при фазовых переходах – плавлении (пл.) и испарении (исп.) ...
- а) $\Delta H_{\text{пл.}} > \Delta U_{\text{пл.}}$; в) $\Delta H_{\text{пл.}} < \Delta U_{\text{пл.}}$; д) $\Delta H_{\text{пл.}} = \Delta U_{\text{пл.}}$;
 б) $\Delta H_{\text{исп.}} > \Delta U_{\text{исп.}}$; г) $\Delta H_{\text{исп.}} < \Delta U_{\text{исп.}}$; е) $\Delta H_{\text{исп.}} = \Delta U_{\text{исп.}}$.

Вариант №2

- Характер взаимодействия закрытой системы с внешней средой следующий:
 - обменивается энергией;
 - обменивается энергией и веществом;
 - не обменивается ни веществом, ни энергией;
 - обменивается только веществом
- Отличительные особенности экстенсивных параметров системы, следующие:
 - зависят от агрегатного или фазового состояния вещества;
 - зависят от количества вещества в системе;
 - зависят от времени;
 - не зависят от количества вещества
- При формировании сложной системы экстенсивные свойства:
 - суммируются; в) умножаются;
 - вычитаются; г) выравниваются
- К экстенсивным параметрам относят:
 - объем, массу, энтальпию, температуру, давление, химический потенциал;
 - температуру, давление, химический потенциал, плотность;
 - внутреннюю энергию, энтальпию, давление, плотность, теплоемкость;
 - объем, массу, энтальпию, внутреннюю энергию, энтропию, теплоемкость
- Функциями состояния термодинамической системы являются:
 - энтальпия, внутренняя энергия, энтропия;
 - работа, теплота, энергия Гиббса;
 - температура, давление, плотность, объем, масса
- Укажите уравнения, отражающие математическую запись первого закона термодинамики:
 - $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$; в) $\Delta Q = U + \Delta A$;
 - $Q = \Delta U + A$; г) $Q = \Delta U + \Delta A$;
- Энтальпия образования хлора (ΔH_f^0) при стандартных условиях принята равной...кДж/моль:

- а) 8,314; б) 273; в) 0; г) 1
8. Для получения 1132 кДж тепла по реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, $\Delta H^0_{(г)} = 566$ кДж необходимо затратить кислорода в объеме (н.у.) ...
- а) 22,4л; б) 11,2л; в) 5,6л; г) 44,8
9. К эндотермическим процессам, для которых $\Delta H^0_{г} < \Delta U^0_{г}$, относятся (два) ответа ...
- а) $2\text{NO}_{3(г)} = \text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_2$; в) $2\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{N}_2\text{O}$
б) $\text{CaCO}_{3(г)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_2$;
10. Тенденция системы к достижению состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц, отражает функция состояния ...
- а) внутренняя энергия; в) энтальпия;
б) энтропия; г) энергия Гиббса

Лабораторная работа № 3

Тема: «Определение скорости протекания реакции и зависимости от различных факторов».

Цель: опытным путем доказать зависимость скорости химической реакции от концентрации, температуры и поверхности реагирующих веществ, катализаторов, закрепить навыки работы в лаборатории.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Общие теоретические сведения

Химическая кинетика – это часть учения о реакционной способности веществ, изучающая закономерности протекания химических реакций во времени и факторы, влияющие на скорость химической реакции.

Скоростью химической реакции называют изменение количества реагирующих веществ в единицу времени. Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (если в реакции участвуют газообразные вещества), степени измельчения (для гетерогенных реакций), наличия и природы катализатора, примесей и т.п. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

устанавливает закон действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Так, для реакции $nA + mB = C + D$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид: $v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$.

Коэффициент пропорциональности k называется константой скорости реакции и зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора. В уравнении закона действующих масс для гетерогенных реакций концентрация твердых веществ не учитывается, так как она является величиной постоянной и входит в значение константы скорости реакции.

Например, для реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ $v = k \cdot [CO_2]$.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ легко понять, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Взаимодействие молекул – это результат столкновения активных молекул, а их число и частота столкновений зависят от концентрации реагирующих веществ. Активными называют молекулы, обладающие избыточной энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера (энергией активации).

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно характеризуется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Повышение температуры не только ускоряет перенос веществ и учащает столкновение молекул, но и увеличивает эффективность столкновений, повышает число активных молекул.

Скорость химической реакции меняется в присутствии катализаторов и ингибиторов. Катализаторы – это вещества, которые в ходе реакции количественно не расходуются, но при этом увеличивают скорость реакции. Ингибиторы скорость реакции замедляют. Катализаторы и ингибиторы влияют на механизм химической реакции, изменяют величину энергии

активации. Катализаторы образуют с одним из реагирующих веществ промежуточный комплекс (активированный комплекс), энергия образования которого намного ниже, чем энергия реакции без катализатора. За счет понижения энергии активации скорость реакции увеличивается. В зависимости от того, в одной или разных фазах находятся реагенты и катализатор, различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Ход работы

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Оборудование и реактивы: 1Н раствор тиосульфата натрия, 2Н раствор серной кислоты, вода, пробирки.

Алгоритм выполнения опыта № 1

Исследуем зависимость скорости реакции



от концентрации тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Судить о скорости данной реакции можно по скорости помутнения раствора вследствие образования свободной серы.

Для проведения опыта приготовьте в трех пробирках равные объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, добавив в них указанные объёмы реактивов (кроме серной кислоты). В пробирку №1 добавьте одну каплю 2Н раствора серной кислоты и определите время с момента добавления кислоты до появления едва до появления едва б заметного помутнения раствора. То же самое сделайте с пробирками №2 и №3. Результаты опытов занесите в табл. 12.

Результаты опыта № 1

Таблица 12

№ пробирки	Кол-во капель 1Нр-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Кол-во капель воды	Общий объем	Условная концентр. раствора	Кол-во капель 2Н H_2SO_4	Время реакции, с	Условная скорость реакции, $v=1/\tau$,
1	4	8	12	С	1		

2	8	4	12	2С	1		
3	12	-	12	3С	1		

Рассчитайте условную скорость реакции как величину, обратную времени: $v = 1/\tau$, . Начертите график зависимости скорости от концентрации раствора тиосульфата натрия. Для этого на оси абсцисс отложите в определенном масштабе относительные концентрации раствора тиосульфата натрия (С, 2С и 3С), а на оси ординат – соответствующие им величины скорости реакции (в условных единицах). Запишите математическое выражение закона действующих масс для изучаемой реакции. Сделайте вывод о характере зависимости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции.

Оборудование и реактивы: 1Н раствор тиосульфата натрия, 2Н раствор серной кислоты, вода, пробирки, стакан, секундомер.

Алгоритм выполнения опыта № 2

Налейте в стакан объемом 250 мл воды комнатной температуры. В данном случае стакан с водой будет играть роль простейшего термостата. В пробирку налейте немного 2Н раствора (примерно 2 – 3 мл) серной кислоты. В другую пробирку налейте 10 капель 1Н раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Обе пробирки поместите в стакан с водой. Измерьте температуру воды в стакане и заполните табл. 2. Через 5 минут после того, как пробирки с кислотой и раствором тиосульфата натрия были помещены в воду, не вынимая пробирку с раствором тиосульфата натрия, добавьте в нее одну каплю серной кислоты и заметьте время от момента прибавления кислоты до появления легкого помутнения раствора. Время запишите в табл. 13. Повторите опыт, повысив температуру воды в стакане-термостате сначала на 10, а затем на 20 градусов по сравнению с начальной температурой.

Результаты опыта № 2

Таблица 13

№ пробирки	Количество капель		Температура t^0 , С	Время реакции, с	Условная скорость реакции $1/\tau$, c^{-1}
	1Нр-ра $Na_2S_2O_3$	Кол-во капель 2Н H_2SO_4			
1	10	1			
2	10	1			
3	10	1			

Полученные результаты также внесите в табл. 13.

Постройте график зависимости скорости реакции от температуры, откладывая по оси абсцисс температуру воды в термостате, а по оси ординат – скорость реакции (в условных единицах).

Вычислите, подставив экспериментальные данные в уравнение Вант-Гоффа, средний температурный коэффициент для данной реакции. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

Опыт 3. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе.

Оборудование и реактивы: мел, соляная кислота, фильтровальная бумага, стеклянная палочка, пробирки.

Алгоритм выполнения опыта № 3

Возьмите два небольших одинаковых кусочка мела. Один из них положите на кусочек фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчите его в порошок. Полученный порошок поместите в одну пробирку, а целый кусочек – в другую. В обе пробирки одновременно добавьте одинаковое количество (10 – 20 капель) раствора соляной кислоты (плотность раствора $1,19 \text{ г/см}^3$). Отметьте время полного растворения мела в каждом случае. Напишите уравнение реакции. Почему скорость растворения мела в этих двух случаях различна? Сделайте вывод о влиянии величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе.

Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции.

Оборудование и реактивы: 0,5Н раствора роданида калия, 0,5Н раствора хлорида трехвалентного железа, 1Н раствора сульфата меди, 1Н раствора тиосульфата натрия.

Алгоритм выполнения опыта № 4

В две пробирки внесите по 10 капель 0,5Н раствора роданида калия KSCN и по 1 капле 0,5Н раствора хлорида трехвалентного железа FeCl₃. Что наблюдается? В одну пробирку добавьте 1 каплю 1Н раствора сульфата меди CuSO₄. В обе пробирки внесите по 10 капель 1Н раствора тиосульфата натрия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания этих растворов, которое происходит вследствие восстановления трехвалентного железа до двухвалентного с тиосульфатом натрия. Напишите уравнения реакций и все наблюдаемые эффекты. Учтите, что тиосульфат натрия окисляется до тетрагидротетратионата натрия Na₂S₄O₆. Какую окраску имеет Fe(SCN)₂? Что являлось катализатором в данном опыте?

Вопросы к защите лабораторной работы № 3

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Как и почему изменяется скорость химической реакции при изменении температуры?
3. От каких факторов зависит скорость химической реакции в гетерогенных системах?
4. Какие вещества ускоряют протекание химической реакции? Поясните механизм действия этих веществ.
5. Сформулируйте и запишите формулировку закона, выражаемого зависимостью скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Практическое занятие № 3

Тема: «Расчет константы скорости и порядка химической реакции».

Цель: закрепить теоретические знания по кинетике химических процессов; научиться выполнять расчеты константы скорости и порядка химической реакции.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред. проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Общие теоретические сведения

Наука о скоростях химических реакций и их механизмах называется химической кинетикой. Скорость химической реакции определяется изменением концентрации какого-либо реагента в единицу времени.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: концентрации реагентов, температуры, катализаторов, степени измельчения (для твердых веществ) или поверхности соприкосновения, а также среды (в основном для реакций, протекающих в растворах), формы реактора (для цепных реакций), интенсивности освещения видимыми или ультрафиолетовыми лучами (для фотохимических реакций), интенсивности облучения (для радиационных химических реакций) и т. д. Кроме того, важным критерием является природа реагирующих веществ.

Закон действующих масс (для кинетики) формулируется следующим образом: «Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ». Константа скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице. Обычно при сравнении различных реакций имеют дело не с их абсолютными скоростями, а с константами скоростей реакций. Коэффициенты перед формулами исходных веществ в элементарных реакциях носят название «молекулярность» реакции по веществу (А или С в нашем примере), а их сумма – суммарная (общая) молекулярность простой реакции.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций отдельных реагентов в выражении закона действующих масс. Если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества (не растворы), то их концентрации в уравнении закона действующих масс не учитываются.

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза, при понижении на каждые 10 градусов – уменьшается во столько же раз.

Энергия необходимая для возбуждения молекулы до энергии активированного комплекса, называется энергией активации E_a . Взаимосвязь между константой скорости реакции k и энергией активации E_a определяется уравнением Аррениуса.

Катализаторами называются вещества, которые влияют на скорость реакции, но сохраняют свой химический состав после промежуточных реакций. Влияние катализаторов на скорость реакции называется катализом.

При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры, концентрации реагентов (а для газообразных систем и давления) приводят к нарушению равенств скоростей прямой и обратной реакций, а, следовательно, и к нарушению равновесия.

Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному.

При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции.

Задание: Проанализируйте условия задач, выберите оптимальный способ решения, применяя знания, полученные при изучении кинетики химических процессов, сформулируйте выводы.

Задача 1. В реакции 2-го порядка $A+B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 2,0 моль·л⁻¹ и 3,0 моль·л⁻¹. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ при $[A] = 1,5$ 3,0 моль·л⁻¹. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B]=1,5$ моль·л⁻¹.

Ответ ($3,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ ; $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹).

Задача 2. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 4 мин при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и за 5 мин при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Установите порядок реакции.

Ответ ($n=3$).

Задача 3. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объёмы щелочи, которые пошли на титрование:

Время, мин	0	27	60	∞
Объём, мл	0	18,1	26,0	29,7

Докажите, что реакция имеет первый порядок. Рассчитайте период полураспада.

Ответ (19,9 мин).

Задача 4. Реакция второго порядка $A+B \rightarrow C+D$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,060 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[B]_0 = 0,080 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 60 мин концентрация вещества А уменьшилась до $0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, В, С и D.

Ответ ($0,25 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; 44,6 мин; 81,1 мин.)

Задания в тестовой форме к ПЗ № 3

Внимательно прочитайте каждое задание, проанализируйте предлагаемые варианты ответов и выберите один правильный.

Вариант №1

1. Основной постулат химической кинетики утверждает, что скорость химической реакции...

а) определяется изменением числа реагирующих молекул в единицу времени в единице объема;

б) возрастает с увеличением температуры;

в) состоящей из ряда последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии;

г) пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные порядку реакции по веществу

2. Скорость элементарной химической реакции с увеличением ее времени протекания...

а) увеличивается; в) изменяется неоднозначно;

б) уменьшается; г) не изменяется

3. Механизм химической реакции – это

а) совокупность предполагаемых элементарных стадий, из которых складывается суммарный химический процесс;

б) превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов) в другие частицы за время порядка 10^{-13} ;

в) совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты)

4. Промежуточными частицами могут быть:

а) устойчивые молекулы и ионы, неустойчивые свободные радикалы и ион-радикалы;

б) неустойчивые молекулы и ионы, устойчивые свободные радикалы и ион-радикалы;

в) устойчивые молекулы и ионы, устойчивые свободные радикалы и ион-радикалы;

г) неустойчивые молекулы и ионы, неустойчивые свободные радикалы и ион-радикалы

5. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз:

а) гомогенная; в) гомогенно-гетерогенная;

б) гетерогенная; г) гетеро-гомогенная

6. Химическая реакция, протекающая на границе двух твердых, твердой и жидкой, твердой и газообразной, двух жидких, жидкой и газообразной:

- а) гетерогенная; в) гетеро-гомогенная;
- б) гомогенная; г) гомогенно-гетерогенная

7. Химическая реакция $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ это реакция:

- а) тримолекулярная; в) мономолекулярная;
- б) бимолекулярная; г) полимолекулярная

8. Математическое выражение для скорости химической реакции, идущей в одну стадию по схема: $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} \rightarrow \text{C}_{(\text{г})}$, описывается уравнением...

- а) $v = k[\text{A}][2\text{B}]$; в) $v = k[\text{A}][\text{B}]^2$;
- б) $v = 2k[\text{A}][\text{B}]$; г) $v = k[\text{A}][2\text{B}]$

9. В кинетические уравнения реакций не входят концентрации веществ...

- а) газообразных; в) твердых;
- б) растворенных; г) тип не имеет значения

10. Если один из реагентов, участвующих в бимолекулярной реакции, взят в большом избытке, то порядок реакции будет (два ответа)...

- а) равен молекулярности;
- б) меньше молекулярности;
- в) больше молекулярности;
- г) определяться по веществу, взятому в избытке;
- д) определяться по веществу, взятому в недостатке

11. Константа равновесия для обратимой реакции равна отношению...

- а) скоростей прямой и обратной реакции;
- б) скоростей обратной и прямой реакции;
- в) констант скоростей прямой и обратной реакции;
- г) констант скоростей обратной и прямой реакции

12. При увеличении давления в три раза скорость прямой реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2 \text{SO}_{3(\text{г})}$, при условии её элементарности увеличивается...

- а) в 6 раз; б) в 3 раза; в) в 27 раз; г) в 9 раз

13. При повышении температуры на 40°C скорость химической реакции, имеющей температурный коэффициент $\gamma = 3$ возрастает...

- а) в 9 раз; б) в 12 раз; в) в 36 раз; г) в 81 раз

14. Для того чтобы скорость химической реакции, имеющей температурный коэффициент $\gamma = 3$, увеличить в 27 раз, необходимо повысить температуру на...

- а) 10°C ; б) 20°C ; в) 30°C ; г) 40°C

15. Количество вещества n , вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени t в единице объема V , называется скоростью реакции:

- а) гомогенной; в) гетеро-гомогенной;
б) гетерогенной; г) гомогенно-гетерогенной

Вариант №2

1. Численное значение константы скорости и константы реакции совпадают для реакций ...

- а) первого порядка;
б) второго порядка при равной концентрации реагирующих веществ;
в) любого порядка при концентрации реагентов, равной 1 моль/л;
г) протекающих в одну стадию (простых) реакций

2. Элементарный акт (элементарная стадия) химической реакции – это

- а) совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения реагентов в продукты;
б) превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов) в другие частицы за время порядка 10^{-13} ;
в) совокупность предполагаемых элементарных стадий, из которых складывается суммарный химический процесс;

3. Кинетическая схема – это

- а) совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращения реагентов в продукты;
- б) превращение одной или нескольких находящихся в контакте частиц (молекул, радикалов, ионов) в другие частицы за время порядка 10^{-13} ;
- в) совокупность предполагаемых элементарных стадий, из которых складывается суммарный химический процесс;

4. Химическая реакция, протекающая в одной фазе:

- а) гомогенная;
- б) гетерогенная;
- в) гомогенно-гетерогенная;
- г) гетеро-гомогенная

5. Химическая реакция, протекающая в смеси газов, в жидком растворе или твердой фазе:

- а) гетерогенная;
- б) гомогенная;
- в) гетеро-гомогенная;
- г) гомогенно-гетерогенная

6. Реакция разложения ацетона $C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ это реакция:

- а) тримолекулярная;
- б) бимолекулярная;
- в) мономолекулярная;
- г) полимолекулярная

7. Химическая реакция $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ это реакция:

- а) тримолекулярная;
- б) бимолекулярная;
- в) мономолекулярная;
- г) полимолекулярная

8. Для реакции $aA + bB = cC + dD$ скорость ее в соответствии с законом действующих масс равна:

- а) $v = k[A]^a [B]^b$;
- б) $v = k[C]^c [V]^b$;
- в) $v = k[C]^c [D]^d$;
- г) $v = k[C]^c [A]^a$

9. Порядок и молекулярность совпадают для ... реакций

- а) сложных;
- б) последовательных;
- в) простых;
- г) параллельных

10. Простая реакция протекает согласно уравнению: $A + 2B \rightarrow C + D$, если концентрация вещества А много больше концентрации вещества В, то (два ответа) ...

- а) порядок реакции равен трем; г) реакция бимолекулярная;
б) порядок реакции равен двум; д) реакция мономолекулярная;
в) порядок реакции равен единице; е) реакция тримолекулярная

11. Если увеличить давление в 10 раз, то скорость прямой реакции

$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{Br}_{(\text{r})}$, при условии её элементарности, увеличится...

- а) в 20 раз; в) в 100 раз;
б) в 50 раз; г) в 10 раз

12. Чтобы при уменьшении концентрации вещества В в четыре раза скорость реакции, протекающей в одну стадию в соответствии с уравнением $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, не изменилась, концентрацию вещества А необходимо увеличить...

- а) в 4 раза; б) в 2 раза; в) в $\sqrt{2}$ раза; г) в 8 раз

13. Температурный коэффициент скорости химической реакции равен 2, при охлаждении системы от 100°C до 80°C , скорость реакции...

- а) уменьшается в 2 раза; в) увеличивается в 4 раза;
б) уменьшается в 4 раза; г) увеличивается в 2 раза

14. Для гомогенных реакций, протекающих при обычных температурах ($T < 373\text{K}$), с повышением температуры на 10K скорость реакции увеличивается в ... раза

- а) 2 – 4; б) 4 – 6; в) 6 – 8; г) 8 – 10

15. Количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз S, называется скоростью реакции:

- а) гомогенной; в) гетеро-гомогенной;
б) гетерогенной; г) гомогенно-гетерогенной

Лабораторная работа №4

Тема: Определение коэффициента распределения.

Цель работы: определить коэффициент распределения йода (I_2) между водой и четыреххлористым углеродом (CCl_4); продолжить развивать навыки

работы в химической лаборатории: уметь пользоваться химической посудой, химическими реактивами, соблюдать правила техники безопасности.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Краткие теоретические сведения

Если к системе, состоящей из двух практически не смешивающихся друг с другом жидкостей, добавить третье вещество, то после установления равновесия оно будет находиться в обеих жидкостях слоях в строго определенном и постоянном при данной температуре соотношении. Эта закономерность получила название закона распределения. Если растворенное вещество в обеих жидкостях имеет одинаковую молярную массу (т.е. не происходит ни ассоциация, ни диссоциация его молекул), то закон распределения запишется в виде уравнения:

$$K = \frac{a_i^I}{a_i^{II}}$$

где a_i^I – активность растворенного (i-го) вещества в жидкости I; a_i^{II} – активность растворенного (I-го) вещества в жидкости II; K – коэффициент распределения, который зависит только от температуры.

Для разбавленных растворов вместо активностей можно использовать молярные концентрации:

$$K = \frac{c_i^I}{c_i^{II}}$$

В случаях, когда растворенное вещество может подвергаться ассоциации или диссоциации, применяется уравнение Шилова:

$$K = \frac{c_i^I}{c_i^{II}}$$

где n – эмпирический показатель, который не зависит от концентрации и характеризуется свойствами данных трех компонентов.

Условно в числитель ставят концентрацию в верхнем слое, а в знаменатель – в нижнем и в степень n возводят знаменатель.

Закон распределения и значение коэффициента распределения широко используются для решения задач, связанных с экстракцией.

Оборудование и реактивы: 0,05 моль/дм³ раствор Na₂S₂O₃ (тиосульфат натрия); 0,001 моль/дм³ раствор Na₂S₂O₃; раствор крахмала; 0,05 моль/дм³ I₂ в CCl₄; CCl₄; колбы с притертыми пробками на 200 см³ - 4 штуки.; делительная воронка на 130-150 см³; аппарат для встряхивания («трясучка»); колба для разделённых слоев на 150 см³ - 2 штуки.; бюретка для титрования 0,05 моль/дм³ раствором Na₂S₂O₃ (органического слоя); бюретка для титрования 0,01 моль/дм³ раствором Na₂S₂O₃ (водного слоя); конические колбы для титрования – 2 штуки; пипетки на 25см³ и 2 см³; цилиндр на 100см³.

Ход работы

В колбах с притертыми пробками на 200 см³ готовят 4 раствора в соответствии с таблицей 1.

Колбы с закрытыми пробками поместить в аппарат для встряхивания на 30-40 мин. Затем оставить в покое на 15-20 мин до расслоения жидкостей и осторожно перелить в делительную воронку, через несколько минут отделить водный и неводный слои, поместить их в разные колбы. Каждый из растворов (водный и неводный) можно считать равновесными, концентрации йода в них определяют титрованием.

Таблица 14

Номер смеси	Объем раствора йода в CCl ₄ см ³	Объем CCl ₄ см ³	Объем воды, см ³
1	5	15	100
2	10	10	100

3	12	8	100
4	15	5	100

Титрование неводного раствора. В колбу для титрования помещают 25см³ дистиллированной воды, отбирают пипеткой с помощью груши 2см³ пробы, добавляют 5 капель раствора крахмала и титруют 0,05 моль/дм³ раствором Na₂S₂O₃. Вода добавляется в пробу для титрования в связи с тем, что тиосульфатом натрия можно титровать только водным раствором. В процессе титрования колбочку все время встряхивают, чтобы йод постепенно экстрагировался в водной слой. Титрование продолжают до момента обесцвечивания водного слоя, при условии полной экстракции йода из органического слоя в водный. При титровании происходит реакция:

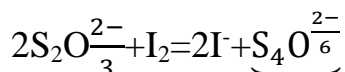


Таблица 15

№ смеси	Количество 0,001 моль/дм ³ Na ₂ S ₂ O ₃ израсходованного водного слоя			C ₁ в водном слое	Количество 0,05 моль/дм ³ Na ₂ S ₂ O ₃ израсходованного на титровании неводного слоя			C ₁ в неводном слое	K = $\frac{C_{\text{I}}^{\text{I}}}{C_{\text{I}}^{\text{II}}}$
	1тип	2тип	3тип		1тип	2тип	3тип		

Каждый раствор титруется три раза и берут средний результат.

Титрование водного слоя. В колбу для титрования помещают 25см³ водного слоя, добавляют 5 капель крахмала и титруют 0,01 моль/дм³ раствором Na₂S₂O₃ до исчезновения синей окраски.

Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.

Концентрацию йода в водном и неводном слоях рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{сл}} \cdot V_{\text{сл}} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \quad c_{\text{сл}} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{сл}}}$$

где $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация раствора тиосульфата натрия; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование; $V_{\text{сл}}$ – объём слоя, взятого на титрование (в случае титрования неводного слоя добавленную воду не учитывают).

Результат эксперимента заносят в таблицу 2.

Контрольные вопросы:

1. В каких условиях число составных частей и число независимых компонентов не совпадают?
2. Изобразите диаграмму состояния воды. Сколько степеней свободы имеет система, описываемая точкой, которая находится:
 - А) в любом из трех областей;
 - Б) на одной из линий;
 - В) на пересечении трех линий?
3. Система, состоящая из водного раствора сульфата натрия, кристаллов этой соли и водяного пара, находится при постоянном давлении. Сколько степеней свободы имеет данная система?
4. Как изменяется температура плавления льда при повышении внешнего давления? Чем это можно объяснить?
5. Что называется удельной теплотой сгорания?
6. Чем отличается мольная теплота испарения от удельной?
7. Как зависит величина мольной теплоты испарения от прочности связей между молекулами жидкости?
8. Мольная теплота испарения воды равна $43,09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Давление насыщенного водяного пара при температуре 40°C равно $55,3 \text{ мм.рт.ст.}$ Чему равно давление насыщенного пара при температуре 50°C ?

Практическое занятие № 4

Тема: «Расчет количественного состава и физико-химических характеристик различных растворов».

Цель: научиться выполнять расчеты количественного состава и физико-химических характеристик различных растворов.

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Краткие теоретические сведения

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или нескольких веществ (компонентов). Причем одно (или несколько) – растворенное вещество – равномерно распределяется в виде молекул, атомов или ионов в другом – растворителе. Растворителем обычно считают вещество, взятое в большем количестве, если раствор получен смешиванием газа с газом, жидкости с жидкостью или твердого вещества с твердым. В случае водных растворов растворителем является вода. Растворы бывают насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные. Насыщенными называют такие растворы, в которых нерастворенное вещество (в осадке) находится в равновесии с растворенным. Растворимость вещества измеряют концентрацией насыщенного раствора при данной температуре. Эту концентрацию выражают коэффициентом растворимости, т. е. числом граммов растворенного вещества, приходящимся на 100 г растворителя, или в процентах, т. е. числом граммов растворенного вещества на 100 г раствора. Раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного при той же температуре раствора, называют ненасыщенным. Раствор называют пересыщенным, если его концентрация больше, чем концентрация насыщенного при той же температуре раствора. Раствор, содержащий много растворенного вещества, называют концентрированным, а содержащий мало вещества – разбавленным.

Растворение веществ сопровождается выделением теплоты (положительный тепловой эффект) или поглощением теплоты

(отрицательный тепловой эффект) и изменением объема. Эти явления, а также и некоторые другие указывают на химическое взаимодействие растворенного вещества и растворителя. Это было установлено Д. И. Менделеевым, создавшим гидратную теорию, согласно которой при образовании растворов происходят не только физические, но и химические процессы. При растворении частицы растворяемого вещества образуют с молекулами растворителя сравнительно нестойкие, часто имеющие переменный состав соединения, называемые сольватами. В этом случае, когда растворителем является вода, они называются гидратами. Сольваты образуются тем легче и тем более они устойчивы, чем более полярны молекулы растворенного вещества и растворителя. Иногда молекулы воды бывают так прочно соединены с частицами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора в виде кристаллов вода входит в их состав. Кристаллы, содержащие в своем составе воду, называют кристаллогидратами, а находящуюся в них воду называют кристаллизационной. При растворении веществ, протекают следующие процессы: связь между частицами (молекулами, атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе разрушается, что связано с поглощением теплоты; одновременно происходит образование сольватов, сопровождающееся выделением теплоты, а затем идет распределение сольватированных частиц растворенного вещества в растворителе, что связано с поглощением теплоты. Общий тепловой эффект растворения будет положительным или отрицательным в зависимости от того, преобладает ли тепловой эффект сольватации частиц или сумма тепловых эффектов диффузии и разрушения связи между частицами.

Растворимость твердых веществ в жидкостях всегда ограничена и изменяется в очень широких пределах. С тепловым эффектом связано согласно принципу Ле-Шателе увеличение или уменьшение растворимости с повышением температуры. Так как при растворении большинства твердых веществ теплота поглощается, растворимость их увеличивается с

повышением температуры. Зависимость растворимости от температуры изображают графически в виде так называемых кривых растворимости, причем растворимость обычно выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя. Пользуясь кривыми растворимости, можно определить растворимость вещества при любой температуре, лежащей в пределах кривой. Это приходится делать при приготовлении насыщенных растворов, например для очистки веществ перекристаллизацией. Различным изменением растворимости веществ с повышением температуры часто пользуются на практике для отделения солей друг от друга. Растворимость жидкостей в жидкостях различна. Некоторые смешиваются друг с другом в любых соотношениях, другие практически нерастворимы друг в друге. Большинство же жидкостей имеет ограниченную взаимную растворимость. При повышении температуры растворимость жидкостей в одних случаях увеличивается, а в других уменьшается. Растворимость газов в жидкостях очень различна. Большая часть газов лучше растворяется в менее полярных растворителях, чем в воде. Растворимость газов уменьшается при нагревании и понижении давления. Для газов, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, существует следующая зависимость: масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению, под которым находится газ (закон Генри). Если над жидкостью находится смесь газов, то каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Способы выражения концентрации раствора. Для количественного выражения состава раствора в химии чаще всего применяют следующие физические величины: массовую ω (%), молярную концентрацию C_m , нормальную концентрацию C_N . Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ . Массовая доля вещества в растворе w (%) показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$\omega (\%) = m_1/m_2 \cdot 100,$$

где m_1 – масса растворенного вещества, m_2 – масса раствора. Раствор в соответствии с величиной его ω (%) называется 1-, 10-, 20- процентным и т. д.

Молярную концентрацию см выражают числом молей растворенного вещества в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным или молярным и обозначают 1 М. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль растворенного вещества, то его называют децимолярным и обозначают 0,1 М и т. д.

$$C = n/V, \text{ или } C = m/M \cdot V$$

где n – количество растворенного вещества, моль, m – его масса, г; M – его молярная масса, г/моль; V – объем раствора, л.

Нормальную концентрацию раствора (C_3) выражают числом эквивалентов (или эквивалентных масс растворенного вещества), содержащихся в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса растворенного вещества, называют однонормальным или нормальным и обозначают 1 н. Растворы, в 1 л которых содержится 0,1; 0,01 и 0,001 эквивалентных масс, называют соответственно децинормальным (0,1 н.), сантинормальным (0,01 н.) и миллинормальным (0,001 н.).

$$C_3 = m/m_3 \cdot V \text{ или } C_3 = m/M \cdot \mathcal{E} \cdot V,$$

m – масса растворенного вещества, г; m_3 – его эквивалентная масса, г; M – его молярная масса, г/моль; \mathcal{E} – его эквивалент, моль; V – объем раствора, л.

Сравнение формул для определения молярной и нормальной концентраций показывает, что в случае, когда эквивалент растворенного вещества $\mathcal{E} = 1$ моль, молярная и нормальная концентрации раствора имеют одну и ту же величину. Это относится, например, к растворам одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и т. д.), однокислотных оснований (NaOH , KOH и т. д.), солей, катион и анион которых однозарядные (KCl , NaNO_3 и т. д.). Следовательно, если мы имеем для таких веществ, например, 1 М, 0,1 М и 0,5

М растворы, то можно сказать, что нормальные концентрации этих растворов соответственно 1н., 0,1 н. и 0,5 н.

Если же эквивалент растворенного вещества не равен 1 моль, то молярная концентрация его раствора во столько раз меньше нормальной, во сколько раз эквивалент этого вещества меньше 1 моль. Например, одномолярный раствор H_2SO_4 ($\Theta = 1/2$ моль) является дунормальным, а 0,5 М раствор $AlCl_3$ ($\Theta = 1/3$ моль) является 1,5 н.; 2 н. раствор $Ca(NO_3)_2$ ($\Theta = 1/2$ моль) является одномолярным.

Применение растворов определенной нормальной концентрации при проведении химических реакций имеет то преимущество, что в одинаковых объемах растворов одной и той же нормальной концентрации содержатся эквивалентные количества веществ, которые реагируют между собой без остатка. Поэтому, например, для нейтрализации 20 мл 1 н. раствора любой кислоты нужно затратить 20 мл 1 н. раствора любой щелочи. Если концентрации не равны, то объемы растворов веществ, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны их нормальной концентрации, т. е.

$$V_1/V_2 = C_{э1} \cdot C_{э2} \quad \text{или} \quad C_{э1} \cdot V_1 = C_{э2} \cdot V_2,$$

где V_1 и Θ_{1c} – объем и нормальная концентрация первого раствора, V_2 и Θ_{2c} – объем и нормальная концентрация второго раствора.

Задание: Проанализируйте условия задач, решите оптимальный способ, применяя знания, полученные при изучении темы физико-химическое равновесие.

Вариант №1

1. 10 г KNO_3 растворено в 80 г воды. Определить ω (%) полученного раствора.

2. Какую массу $AgNO_3$ надо растворить в 250 г H_2O для получения 2%-ного раствора?

3. Сколько граммов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды потребуется для приготовления 200 г 5%-ного раствора $CuSO_4$, рассчитанного на безводную соль?

4. Для получения в лаборатории водорода применяется цинк и раствор H_2SO_4 , приготовленный из 1 объема кислоты с плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 5 объемов воды. Какова ω (%) этого раствора кислоты?

5. Определить нормальную концентрацию раствора, содержащего 30 г AlCl_3 в 500 мл раствора.

Вариант №2

1. Сколько граммов H_3PO_4 нужно для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора?

2. Сколько граммов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?

3. Сколько граммов HNO_3 содержится в 2 л ее 0,1 н раствора?

4. Какой объем 0,5 н. раствора можно приготовить из 24,44 г кристаллогидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

5. Определить нормальную концентрацию 20 %-ного раствора H_2SO_4 , если ρ равна $1,14 \text{ г/см}^3$.

Вариант №3

1. Определить молярную концентрацию 60 %-ного раствора HNO_3 .

2. 2 л хлора при нормальных условиях растворены в 5 л воды. Определить ω (%) и молярную концентрацию полученного раствора, если объем раствора принять равным объему воды.

3. Определить w (%) 2 н. раствора серной кислоты ($\rho = 1,063 \text{ г/см}^3$).

4. 66,8 г H_2SO_4 растворено в 133,2 г воды. Плотность полученного раствора равна следующему значению $1,25 \text{ г/см}^3$. Определить: а) ω (%); б) молярную; в) нормальную концентрации раствора.

5. Сколько молекул воды приходится на 1 молекулу Na_2CO_3 в 10%-ном растворе?

Вариант №4

1. Для получения суперфосфата применяется 65%-ный раствор H_2SO_4 . Сколько 92 %-ного раствора H_2SO_4 и воды потребуется для приготовления 1 т этого раствора?

2. Какие объемы 37 %-ного раствора HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) и воды нужны для приготовления 1 л 10%-ного раствора ($\rho = 1,049 \text{ г/см}^3$)?

18. Какую массу воды нужно выпарить из 500 г 5%-ного раствора NaCl для получения 20 %-ного раствора?

19. Какой объем 68%-ного раствора HNO₃ ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 50 мл 2 н. раствора?

20. В каком соотношении по массе нужно смешать 96 %-ный раствор H₂SO₄ с водой, чтобы получить 20 %-й раствор?

Контрольные вопросы к ПЗ №4

1. Дайте определение понятия «растворы», приведите примеры.
2. Какой раствор называется идеальным?
3. Какие растворы называются предельно (бесконечно) разбавленными?
4. Перечислите общепринятые способы выражения концентрации растворов.
5. Сформулируйте определение и запишите формулы мольной доли, молярной концентрации.
6. Сформулируйте определение и запишите формулы моляльной концентрации и массовой доли.
7. Поясните термодинамические условия образования раствора.
8. Перечислите и охарактеризуйте коллигативные свойства разбавленных растворов.
9. Приведите уравнение для расчета осмотического давления идеального раствора.
10. Каков смысл изотонического коэффициента и как связан коэффициент со степенью диссоциации растворенного вещества?

Практическое занятие № 5

Тема: «Расчет ЭДС гальванического элемента и определение направления процесса».

Цель: научиться выполнять расчеты ЭДС гальванического элемента и определять направление протекания процесса».

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Краткие теоретические сведения

Электрохимия – раздел химии, который изучает электрохимические процессы. Процессы, которые вызываются электрическим током или сами сопровождаются его возникновением, называются электрохимическими. Гальваническим элементом называется система, в которой энергия химической реакции окисления-восстановления превращается в энергию электрического тока. Гальванический элемент – это химический источник тока (ХИТ) одноразового действия. Он работает до тех пор, пока не израсходуется один из компонентов этой системы.

Понятие об электродном потенциале. Любой металл, погруженный в воду или раствор собственного электролита, называется электродом (сенсором). Если металлическую пластинку опустить в воду, то расположенные на ее поверхности катионы металла будут гидратироваться полярными молекулами воды и переходить в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие: $Me + mH_2O \leftrightarrow Me(H_2O)_n + m + n e^-$, в растворе на металле где n – число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл – жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала – электродным потенциалом. Через некоторое время в системе наступает химическое равновесие. Электродный потенциал, который устанавливается в условиях равновесия, называется равновесным электродным потенциалом.

Если поместить металл в раствор, содержащий небольшое количество ионов металла (например, Cu поместить в Cu_2SO_4), то равновесие нарушается и металл будет меньше посылать в раствор своих ионов, чем в чистую воду, и тем меньше, чем больше концентрация ионов металла в растворе.

Если же концентрация ионов металла в растворе достаточно велика, а активность металла сравнительно мала, то металл не только не посылает ионов в раствор, но, наоборот, часть ионов переходит из раствора в металл.

При этом между металлом и раствором тоже возникает разность потенциалов, но только раствор заряжается отрицательно, а металл положительно. Условно электрод записывается в виде схемы:

–цинковый электрод $(-)\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$ или $(-)\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$;

–никелевый электрод $(-)\text{Ni}/\text{NiSO}_4$ или $(-)\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$;

–водородный электрод Pt, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ или Pt, $\text{H}_2/2\text{H}^+$;

–медный электрод $(+)\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ или $(+)\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$.

Если пластину металла (Me) погрузить в раствор, содержащий его ионы, то между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом и обозначается буквой ϕ (фи). Электродный потенциал зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе и от температуры.

Приборы, служащие для превращения химической энергии в электрическую, которая возникает при вытеснении одних металлов другими из растворов солей, называют гальваническим элементом.

Каждые два металла (электрода), погруженные в растворы собственных солей, соединенные между собой проволокой и разделенные пористой перегородкой или посредством сифона, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент.

Соберём гальванический элемент из цинковой (Zn) и свинцовой (Pb) пластин, опустив в растворы их солей. При соединении обеих пластинок проволокой появляется ток, направление которого показывает, что электроны

перемещаются от Zn к Pb. Перемещение электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, а это вызывает переход нового количества ионов в раствор. Цинковый электрод отрицательный, металл постепенно растворяется.

На другом электроде, наоборот, будет выделяться металл Pb, так как пришедшие электроны будут способствовать разрядке ионов свинца. Zn – будет отрицательным электродом элемента, Pb – положительным.

Отрицательный электрод в гальваническом элементе называется анодом ((-)A), а положительный – катодом ((+)K). Таким образом, в гальваническом элементе химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую.

Более активный металл в гальваническом элементе выполняет роль анода (Zn). На аноде идут процессы электроокисления ((-)A: -ne). Менее активный металл в гальваническом элементе выполняет роль катода (Cu). На катоде идут процессы электровосстановления ((+)K: + ne).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (φ°), получаем так называемый «ряд напряжений». Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение φ° , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в 8 направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G < 0$, так как $\Delta G = -nF\varphi$.

Из ряда активности металлов (электрохимического ряда) можно сделать следующие выводы:

- чем отрицательнее φ^0 , тем металл более активный, легче окисляется (-не), труднее восстанавливается;

-каждый металл этого ряда вытесняет все следующие за ним металлы из растворов их солей;

- Все металлы до H_2 вытесняют его из разбавленных кислот (HCl, H₂SO₄).

Зная φ^0 металла, можно определить ЭДС любого раствора:

Если раствор имеет концентрацию 1 М, то $\varphi = \varphi^0$, ЭДС = $\varphi_1^0 - \varphi_2^0$;

–Если раствор имеет концентрацию, отличную от 1 М, то пользуемся уравнением Нернста: $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{ia}^{n+}$.

Основные параметры гальванического элемента и расчета ЭДС

рассматриваются на примере

ПРИМЕР 1. Рассчитать ЭДС элемента, состоящего из никелевой пластинки, погруженной в раствор NiSO₄ с концентрацией ионов никеля [Ni²⁺] = 0,01 моль/л, и медной пластинки, погруженной в раствор CuSO₄ с концентрацией ионов меди [Cu²⁺] = 0,01 моль/л.

Схема записи гальванического элемента: (–) Ni | NiSO₄ || CuSO₄ | Cu (+). Электродные процессы: (–) Анод Ni⁰ – 2ē → Ni²⁺ окисление (+) Катод Cu²⁺ + 2ē → Cu восстановление.

Суммарное уравнение: Ni + CuSO₄ → NiSO₄ + Cu.

АНОД – электрод, на котором идет процесс окисления. Анодом в гальваническом элементе служит более активный металл, который отдает электроны, имеет более отрицательный потенциал и заряжается отрицательно. КАТОД – электрод, на котором идет процесс восстановления. Катодом в гальваническом элементе является менее активный металл, он заряжается положительно.

В данном гальваническом элементе анодом служит никель, так как его потенциал более отрицательный, $\varphi^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0,23$, а медь будет катодом, потенциал медного электрода равен $\varphi^0_{Ni/Cu^{2+}} = +0,34$ В. Так как электроды

опущены соответственно в растворы солей NiSO₄ и CuSO₄ с концентрацией, отличной от стандартной, то их потенциалы рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} + 0,059/2 \lg N_{\text{Ni}^{2+}} = -0,23 + 0,029 \cdot \lg 10^{-2} = 0,29 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} + 0,059/2 \lg N_{\text{Cu}^{2+}} = +0,34 + 0,029 \cdot \lg 10^{-2} = 0,28 \text{ В}$$

$$\text{В данном случае: } \Delta \varphi = \varphi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varphi^0_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = 0,28 - (-0,29) = 0,57 \text{ В}$$

Обосновать возможность работы гальванического элемента можно расчетом ΔG суммарной реакции окисления – восстановления, которая лежит в основе работы гальванического элемента. Если свободная энергия системы уменьшается, то есть $\Delta G < 0$, то такой элемент будет работать. Расчет ΔG ведут по уравнению:

$$\Delta G = -nFE,$$

где n – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, 96500 Кл;

E – ЭДС гальванического элемента, В.

$$\text{В нашем случае: } \Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,57 = -110010.$$

ВЫВОД: гальванический элемент будет работать, то есть давать электрический ток, производить энергию.

Характеристика направленности химических реакций. Ряд стандартных электродных потенциалов

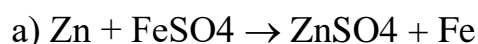
Стандартные электродные потенциалы, расположенные по возрастанию φ^0 , дают характеристику восстановительной активности атомов металлов (Me) и окислительной активности ионов (Meⁿ⁺). Чем меньше φ^0 , тем активнее металл, сильнее выражены его восстановительные свойства.

Чем больше φ^0 , тем резче выражены окислительные свойства ионов металлов. Направленность окислительно-восстановительных реакций определяется значением ΔG , которое рассчитывается по формуле: $\Delta G = -nFE$.

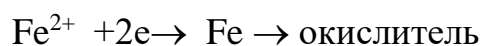
Для расчета E составляются уравнения окислительно-восстановительных реакций и электронные уравнения, чтобы определить восстановитель и окислитель. Вывод о направленности реакции дается по следующему правилу: при $E > 0$, $\Delta G < 0$ реакция возможна, равновесие реакции смещено в сторону образования конечных продуктов реакции; при $E < 0$, $\Delta G > 0$ происходит смещение равновесия в сторону исходных продуктов, процесс невозможен.

ПРИМЕР 2. Между какими из взятых попарно веществ: а) $Zn + FeSO_4$, б) $Ag + ZnSO_4$ – пойдет реакция? Какой металл обладает большей восстановительной активностью? Вывод обосновать расчетом ΔG .

Решение

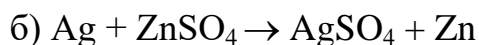


Электронные уравнения: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ восстановитель

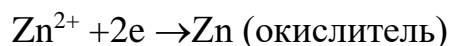


$$A = -0,44 - (+0,76) = 0,32 \text{ В} \quad \Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,32 < 0$$

ВЫВОД: реакция возможна, равновесие смещено вправо.



Электронные уравнения: $Ag - 1e \rightarrow Ag$ (восстановитель)



$$A = -0,76 - (+0,799) = -1,559 \text{ В} \quad \Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot (-1,559) > 0$$

ВЫВОД: $\Delta G > 0$, реакция невозможна, равновесие смещено влево.

Цинк более активный металл, так как его потенциал меньше, чем у серебра.

Задание: Проанализируйте условия заданий, решите оптимальным способом, применяя знания, полученные при изучении электрохимии.

ВАРИАНТ 1

1. Вычислить электродный потенциал $Pb | PbSO_4$ при концентрации ионов $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного и цинкового электродов при концентрации ионов $[Zn^{2+}] = 0,01$ моль/л.

3. Вычислить ЭДС гальванического элемента: $(-)Zn | ZnSO_4 || AgNO_3 | Ag(+)$ при стандартных условиях. Рассчитать ΔG^0 .

4. В раствор $FeCl_2$ бросили кусочки металлов: Zn, Mg, Cu. В каком случае пойдет реакция? Ответ подтвердить расчетом ΔG^0 . Сделать вывод об активности металлов.

ВАРИАНТ 2

1. Вычислить электродный потенциал Sn $| SnCl_2$ при концентрации ионов $[Sn^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

2. Вычислить ЭДС гальванического элемента: $(-)Fe | FeCl_2 || HgCl_2 | Hg(+)$ при стандартных условиях.

3. Вычислить ЭДС элемента, составленного из цинковых электродов при концентрации ионов $[Zn^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л. Рассчитать ΔG и указать возможность работы элемента.

4. Какой металл растворится в перечисленных случаях: Cu $| AgNO_3$, Zn $| CuSO_4$, Mg $| ZnSO_4$? Написать уравнения реакций. Рассчитать ΔG^0 и указать, какие процессы смещены вправо. Какой металл обладает большей восстановительной активностью?

Задания в тестовой форме к ПЗ № 5

Внимательно прочитайте каждое задание, проанализируйте предлагаемые варианты ответов и выберите один правильный.

Вариант №1

1. Абсолютная скорость движения ионов – это...
 - а) скорость движения ионов при бесконечном разведении;
 - б) скорость движения ионов при напряжении поля 1 В/м;
 - в) молярная электрическая проводимость;
 - г) удельная электрическая проводимость
2. В проводниках II рода носителями электрического тока являются...
 - а) электроны и ионы;
 - в) ионы;

- б) электроны; г) нейтральные молекулы
3. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации анализируемого иона, называется...
- а) стандартным электродом; в) индикаторным электродом;
б) электродом сравнения; г) водородным электродом
4. Электрод, потенциал которого не зависит от концентрации ионов во внешней среде, называется...
- а) стандартным электродом; в) индикаторным электродом;
б) электродом сравнения; г) водородным электродом
5. Неверно, что согласно уравнению Нернста потенциал электрода зависит от...
- а) его массы; в) температуры;
б) его природы; г) концентрации электролита
6. Согласно схеме гальванического элемента $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}||\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$...
- а) в процессе работы элемента на электроде осаждается железо;
б) никелевый электрод является анодом;
в) никель окисляется;
г) электроны движутся от железного электрода к никелевому
7. Если гальванический элемент составлен из двух водородных электродов, один из которых стандартный, то для достижения наибольшего значения ЭДС другой электрод следует погрузить в...
- а) 0,01 М раствор CH_3COOH ; в) 0,01 М раствор HCl ;
б) 0,01 М раствор H_2SO_4 ; г) 0,01 М раствор HBr
8. При электролизе водного раствора CuCl_2 с графитовым анодом, на ...
- а) катоде выделится водород; в) аноде выделится кислород;
б) катоде выделится хлор; г) аноде выделится хлор
9. Если металл стоит в ряду напряжения левее марганца, то на катоде выделяется...
- а) водород из воды; в) бескислородные анионы;
б) в чистом виде металл; г) кислородосодержащие анионы
10. Медная пластина чернеет под действием раствора, содержащего...
- а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; б) HCl ; в) NaNO_3 ; г) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Вариант №2

1. В проводниках I рода носителями электрического тока являются...
- а) электроны и ионы; в) ионы;
б) электроны; г) нейтральные молекулы
2. Железная пластинка опущена в раствор хлорида железа (II), в котором концентрация ионов Fe^{2+} меньше, чем в металле. Пластинка при этом...

Тема: «Получение коллоидных растворов и изучение их свойств»

Цель работы: получение коллоидных растворов, изучение их свойств и строения.

Оборудование: штатив с пробирками; прибор для определения эффекта Тиндаля, электрическая плитка, конические колбы емкостью 150 мл, фильтровальная бумага, пипетки, штатив с держателем-кольцом.

Реактивы: 2-3% спиртовые растворы серы, канифоли, парафина, бензина, растительного масла; фенолфталеин, 66 дистиллированная вода, 2% растворы FeCl_3 , 1,5% KMnO_4 , 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,05M KI , 0,5M AgNO_3 , 2н HCl , 4н NaCl , насыщенный раствор Na_2SiO_3 , готовые золи почвы и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, почва, мыло (стружка).

Литература: Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Теоретические сведения

Получение коллоидных растворов в не растворяющей среде требует дробления вещества до коллоидной степени дисперсности и наличия стабилизатора. Золи получают диспергированием и конденсацией. Методы диспергирования основаны на механическом дроблении и химическом диспергировании, носящим название пептизация. Пептизация – это переход в коллоидный раствор свежеполученных осадков, образованных при коагуляции (укрупнении).

Методы конденсации подразделяются на:

1) Метод замены растворителя, который заключается в том, что истинный раствор вещества добавляется к жидкости, смешивающийся с растворителем, но в котором само вещество само мало растворимо и выделяется в виде высокодисперсной фазы;

2) Метод конденсации из паров основан на одновременной конденсации паров диспергируемого вещества и растворителя на холодной поверхности;

3) Химические методы конденсации основаны на переводе растворимых веществ в нерастворимое состояние при помощи различных химических реакций (восстановления, гидролиза, двойного обмена и др.) с последующей агрегацией и рекристаллизацией нерастворимых частиц, образующих дисперсную фазу. Образование новой фазы происходит из пересыщенного раствора в результате роста частиц на центрах или зародышах кристаллизации. Стабилизаторами являются растворимые вещества, образующиеся в результате химической реакции.

Методы очистки зелей

Несмотря на то, что коллоидные частицы очень велики по сравнению с обычными молекулами, они все же легко проходят через поры фильтровальной бумаги. Однако существует ряд полупроницаемых переносок (мембран) из природных или искусственных материалов, которые пропускают только ионы или обычные молекулы и задерживают коллоидные частицы. Примером таких мембран могут служить оболочка бычьего пузыря, растительный пергамент, пленка из коллодия, желатины, целлофана. На свойстве перепонки пропускать только ионы и молекулы основан способ очистки коллоидных растворов от примесей электролитов. Этот способ называется диализом.

Сущность заключается в следующем: коллоидный раствор, содержащий одновременно какой –нибудь кристаллоид, отделяют полупроницаемой перепонкой от чистого растворителя. Молекулы и ионы кристаллоида смогут проникнуть сквозь поры перепонки и равномерно распределиться по всему объему растворителя.

Коллоидные же частицы в первоначальном растворе. Периодически заменяя обогатившийся кристаллоидом растворитель новой порцией чистого растворителя, можно практически полностью очистить коллоидный раствор от кристаллоидов. Диализ осуществляют в аппаратах, которые называют диализаторами (рис 1).

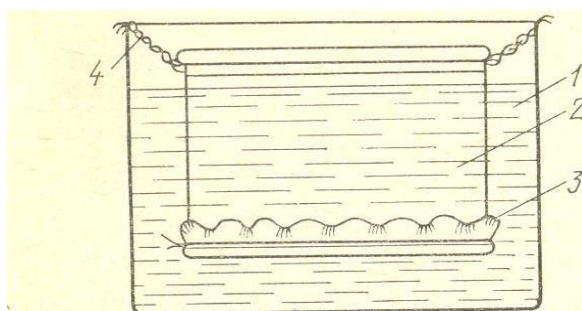


Рис. 1. Схема простейшего диализатора:
1, 2 — сосуды; 3 — мембрана;
4 — подвеска

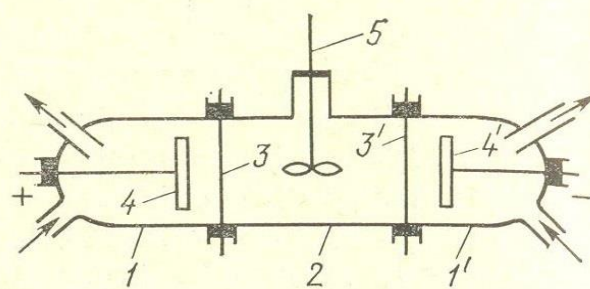


Рис. 2. Схема электродиализатора

Процесс диализа может быть значительно ускорен действием электрического тока. Метод этот получил название электродиализа и нашел применение не только в лаборатории, но и в производственной практике. Электролиз осуществляют в аппаратах, называемых электродиализаторами. Схема одного из применяемых электродиализаторов наказана на рис. 2. Электродиализатор состоит из трех частей – двух боковых 1 и 1' и средней 2. Перепонки 3 и 3', отделяющие среднюю часть от боковых, не пропускают коллоидных частиц, но пропускают воду и ионы электролита. Через боковые части аппарата непрерывно пропускается чистая вода; в них введены платиновые электроды 4 и 4'. Раствор в средней части аппарата размешивается мешалкой 5.

В таких условиях диализ значительно ускоряется. При пропускании электрического тока электролиты, соединившиеся в растворе, переносятся в виде ионов к соответствующим электродам и уносятся водой. В последнее время успешно применяются ионообменные смолы (для очистки промывной воды, выходящей из электродиализатора), это дано возможность применять одну и ту же воду.

Таким образом, для очистке зелей применяются в основном три метода – диализ, электродиализ и электродиализ с применением ионообменных смол.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

В неустойчивых, с точки зрения термодинамики, коллоидных системах непрерывно протекают самопроизвольные процессы, которые приводят к укрупнению частиц. Укрупнение частиц может происходить 1) за счет перекристаллизации; 2) за счет слипания частиц в более крупные агрегаты (коагуляции и коалесценции). Перекристаллизация идет очень медленно, коагуляция протекает быстро. Коагуляцию можно вызвать понижением температуры, кипячением, встряхиванием. Установлено, что все электролиты способны коагулировать коллоидные системы в определенных концентрациях. Минимальная концентрация электролита, которая способна вызвать коагуляцию через определенное время, называется порогом коагуляции.

Коагулирующим является тот ион, который по знаку противоположен заряду частицы. Согласно правилу Шульце – Гарди чем выше заряд иона, тем сильнее коагулирующее действие. Выпадающий коагулянт всегда содержит коагулирующие ионы. Соотношение порогов коагуляции и коагулирующих ионов обратно пропорционально соотношению их зарядов в шестой степени (Z^6).

Коагуляция наступает при значениях, лежащих ниже некоторой величины S – потенциал (~ 30 мВ). Это так называемый критический потенциал. Различают концентрационную коагуляцию при действии ионов с зарядами 1, когда изменяется ионная система раствора, и коагуляцию, нейтрализационную ионами с зарядами более 1, когда заметно снижается φ – потенциал. Физическая теория нарушения агрегативной устойчивости основано на представлении о соотношении сил притяжения и отталкивания при сближении одноименно заряженных коллоидных частиц. При столкновении коллоидных частиц в результате броуновского движения на

них действует взаимное молекулярное притяжение, обусловленное вандер – ваальсовыми силами. Сближению препятствует электростатическое отталкивание, возникающее лишь при перекрытии диффузных слоев A_1 и A_2 коллоидных частиц (область A_0 на рис. 3, а). При малом расстоянии между частицами силы притяжения преобладают над силами броуновского движения, в результате частицы слипаются. Суммарная энергия сил взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями выражается так называемой потенциальной кривой 1 (рис. 3, б). при положительных значениях энергии частицы отталкиваются, при отрицательных – притягиваются. На больших расстояниях

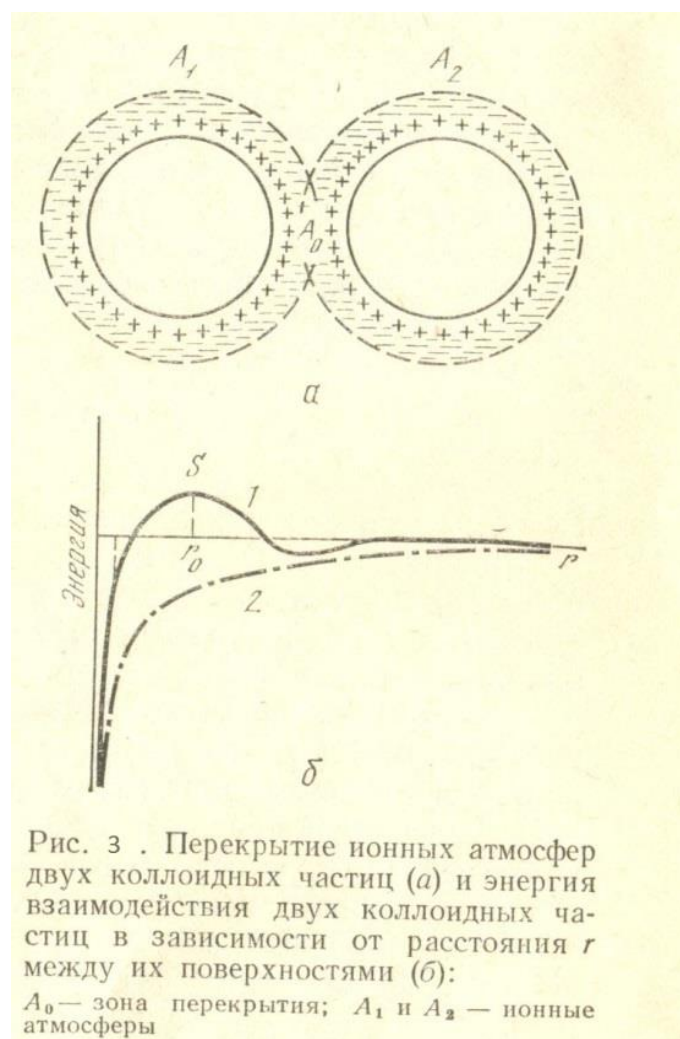


Рис. 3 . Перекрытие ионных атмосфер двух коллоидных частиц (а) и энергия взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния r между их поверхностями (б): A_0 – зона перекрытия; A_1 и A_2 – ионные атмосферы

$r \gg r_0$ преобладают силы притяжения. На расстояниях, соответствующих перекрытию ионных оболочек (точка S), преобладают силы отталкивания, возникает барьер S устраняется и система неустойчива. Устойчивость коллоидных системы зависит от величины энергетического барьера:

$$C_{\text{пор}} = \frac{K}{z^6}, \quad (1)$$

где $C_{\text{пор}}$ – порог коагуляции; K – константа.

Уравнение (1) хорошо согласуется с правилом Шульце – Гарди, так как значения порогов коагуляции относятся как $1 : (1/2) : (1/3) : (1/4)$ или как $1 : 0,16 : 0,00013 : 0,00024$.

Коагуляция, происходящая при сливании двух гидрофобных золей с различными знаками зарядов частиц, называется взаимной коагуляцией. По своей структуре двойные электрические слои коллоидных частей этих золей имеют обратный знак, и перекрытие их ионных атмосфер приводит к притяжению коллоидных частиц. Наиболее полная коагуляция наблюдается при взаимной нейтрализации зарядов частиц. При избытке одного из золей ионы перераспределяются, образуя измененные двойные слои вокруг агрегативных частиц.

В результате возникает устойчивая система со знаком заряда частиц, содержащихся в избыточном коллоидном растворе. При введении в раствор золя наибольших концентраций высокомолекулярных веществ значительно повышаются устойчивость золей и порог коагуляции. На этом основано явление защиты гидрофобных золей.

Механизм защитного действия зависит от образования адсорбционного слоя введенного вещества на поверхности частиц гидрофобного золя. Защитными веществами могут служить в одной среде белки, углеводы, пектины. Защитное действие измеряется так называемым защитным числом. Защитное число определяют количеством миллиграммов защитного вещества, которое необходимо добавить к 10 мл исследуемого золя, чтобы закрепить его от коагуляции.

Порядок выполнения работы

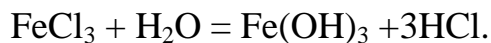
Опыт 1. Получение золей

Получить у преподавателя спиртовые растворы серы, канифоли, фенолфталеина, парафина, парафина, бензина, растительного масла. В пробирки налить по 5 мл дистиллированной воды, по каплям пипеткой добавлять спиртовый раствор реактива в воду до образования гидрозоля. Наблюдать за изменением цвета раствора, указать способ получения гидрозолей, изучить оптические свойства – опалесценцию и эффект Тиндаля.

Опыт 2. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

100 мл дистиллированной воды нагреть до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавить 5-10 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Получится коллоидный раствор гидроксида железа интенсивного красно-коричневого цвета.

Реакция получения гидроксида железа (III):



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

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Молекулы FeOCl , подвергаясь диссоциации, образуют ионы: $\text{FeOCl} = \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

Строение мицеллы: $\{n [\text{Fe}(\text{OH})_3] \times \text{FeO}^+ (x-z) \text{Cl}^- \}^{+z} z \text{Cl}^-$.

Опыт 3. Получение золя двуокиси марганца

1 мл 1,5%-го раствора KMnO_4 в пробирке добавить 10 мл воды. По каплям из пипетки ввести 0,5 мл 1% -го раствора тиосульфата натрия. Перманганат калия восстанавливается тиосульфатом натрия до оксида марганца (IV).



Записать строение мицеллы, учитывая, что потенциалопределяющие ионы – MnO_4^- , противоионы – K^+ .

Опыт 4. Получение золя иодида серебра

К 3 мл 0,5М AgNO_3 прибавить по каплям 1 мл 0,05М KI . Наблюдать реакцию образования иодида серебра: $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$. Записать строение мицеллы и указать ее части.

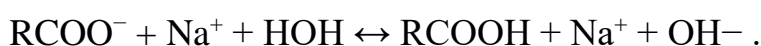
Опыт 5. Получение коллоидного раствора мыла

Стружку мыла поместить в пробирку с дистиллированной водой, интенсивно взболтать. При малых концентрациях мыла раствор прозрачен, далее при увеличении концентрации наблюдается опалесценция, если процесс конденсации вести дальше, система станет грубодисперсной и в ней начнутся процессы частичной коагуляции и седиментации.

Определить рН раствора, добавить 1 каплю индикатора фенолфталеина. Записать строение мицеллы, учитывая процессы, протекающие в растворе. При растворении молекулы мыла RCOONa диссоциируют:



Часть молекул мыла подвергается гидролизу:



RCOONa – это высшие карбоновые кислоты, плохо растворимые в воде.

Опыт 6. Получение золя кремниевой кислоты

К 5 мл насыщенного раствора силиката натрия добавить по каплям 2н HCl до образования осадка кремниевой кислоты и последующего получения ее золя. Записать реакцию, формулу мицеллы, учитывая, что кремниевая кислота образует ядро мицеллы.

Опыт 7. Получение золя почвенных частиц

Укрепить стеклянную воронку в железном кольце на штативе, вложить в нее бумажный фильтр, насыпать в него черноземной растертой почвы так, чтобы она не доходила до верхнего края фильтра на 1,5 – 2 см. Далее налить в воронку 4н NaCl , фильтрат собрать в колбу. Повторить 3-4 раза.

В результате обменной адсорбции почти все двухвалентные ионы почвенного поглощающего комплекса (в основном, кальций) будут замещены одновалентными ионами натрия. Собранный фильтрат вылить в раковину, а почву промыть таким же количеством дистиллированной воды, следя за изменением окраски фильтрата. Сначала фильтрат будет бесцветным и прозрачным, далее, по мере понижения концентрации NaCl , он начнет окрашиваться в желтый, а далее в черно-бурый цвет, что будет являться признаком процесса перехода почвенных частиц (в том числе гуминовых веществ) из грубо-дисперсного в коллоиднодисперсное состояние. После изменения цвета под воронку подставить чистую колбу и в нее собрать 100 - 200 мл фильтрата. Описать внешний вид золя. Далее золь использовать в других опытах.

Опыт 8. Определение знака заряда окрашенных золей

Целлюлозные стенки капилляров бумаги заряжены отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. В зависимости от знака заряда коллоидных частиц они либо адсорбируются стенками капилляров бумаги, либо растекаются по поверхности бумаги вместе с водой.

Таким образом, капля положительно заряженного золь будет выглядеть окрашенным в центре и бесцветным по краям пятном, а капля отрицательно заряженного золь будет иметь равномерно окрашенное пятно. Определить знак заряда золь почвы и золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение дисперсных систем.
2. Какие существуют классификации дисперсных систем?
3. Методы получения дисперсных систем.
4. Каким образом определяется размер частиц дисперсных систем?
6. Дайте понятие монодисперсных и полидисперсных систем.
7. По каким признакам можно провести классификацию дисперсных систем?
8. Дать классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
9. Дать классификацию дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы.
10. Как классифицируются дисперсные системы по виду дисперсной фазы?
11. Как классифицируются дисперсные системы по структуре?
12. Каким образом проводится классификация дисперсных систем по межфазному взаимодействию?
13. Назовите методы получения дисперсных систем.
14. Назовите способы перевода осадка в коллоидный раствор.
15. Что такое коллоидная мицелла?

Практическое занятие № 6

Тема: «Расчет состава и количества штейна и шлака»

Цель: научиться производить расчеты состава и количества штейна и шлака.

Литература: Уткин Н.И. Производство цветных металлов.- М.: «Интермет Инжинринг», 2000.

Общие сведения

Наиболее распространенная до последнего времени технология получения товарной меди предусматривает обязательное использование следующих металлургических процессов: плавку на штейн, конвертирование медного штейна, огневое и электролитическое рафинирование меди. В отдельных случаях перед плавкой на штейн проводят предварительный окислительный обжиг сульфидного сырья.

Плавку на штейн - основной технологический процесс переработки сульфидных медных руд и концентратов - можно проводить в восстановительной, нейтральной или окислительной атмосфере.

В условиях нейтральной или восстановительной атмосферы из-за отсутствия в ней кислорода (или весьма незначительного его содержания) регулировать степень десульфуризации невозможно, и содержание меди в штейнах будет незначительно отличаться от содержания ее в исходной шихте. При получении очень бедных штейнов (18... 20% Cu) технологически и экономически невыгодным становится процесс их последующего конвертирования.

В условиях окислительной плавки можно получать штейны любого заданного состава вплоть до черновой меди. В последнем случае исключается необходимость проведения процесса конвертирования. Заданная степень десульфуризации при окислительных плавках сульфидного сырья достигается путем регулирования количества окислившихся сульфидов железа и перевода его оксидов в шлак.

Частичное окисление сульфидов с целью получения при плавке более богатых штейнов можно осуществить также предварительным окислительным обжигом шихты.

Порядок выполнения:

1. Рассчитать состав и количество получающегося штейна при плавке в

нейтральной среде, (см. пример).

2. Рассчитать состав и количество получающегося штейна при плавке в окислительной среде, (см. пример).

3. Результаты занести в таблицу.

Пример выполнения. Предположим, что плавке подвергается 100 кг медного концентрата состава, %: Cu 12; Zn 1,5; Fe 35,5; S 43,5; SiO₂ 5; CaO 1; прочие 1,5. Требуется рассчитать состав и количество получающегося штейна при плавке в нейтральной атмосфере (вариант 1) и в окислительных условиях (вариант 2).

Вариант 1 Плавка в нейтральной атмосфере.

Для расчета принимаем: десульфуризация при плавке равна 55 %, извлечение меди в штейн 96 %, цинка 40 %, содержание в штейне прочих 1 %. При десульфуризации 55 % в штейн перейдет 45 % серы, содержащейся в концентрате, т.е. $43,5 \cdot 0,45 = 19,575$ кг. Тогда из 100 кг концентрата при среднем содержании серы в медных штейнах, равном 25 % (правило Мостовича), получится $19,575 : 0,25 = 78,3$ кг штейна.

В штейн перейдет меди $12 \cdot 0,96 = 11,52$ кг (содержание в штейне 14,7 %); цинка $1,5 \cdot 0,4 = 0,6$ кг, кислорода $78,3 \cdot 0,065 = 5,1$ кг (штейн, содержащий ~15 % меди, содержит ~ 6,5 % кислорода), прочих $78,3 \cdot 0,01 = 0,78$ кг; железа (по разности) $78,3 - (11,52 + 19,58 + 0,6 + 5,1 + 0,78) = 40,72$ кг. Результаты расчета с целью сравнения сведем в табл. после выполнения расчетов по 2-му варианту плавки.

Вариант 2. Плавка в окислительных условиях.

Для расчета принимаем: получающийся штейн должен содержать 40 % меди, извлечение меди в штейн 95 %, цинка 60 %, содержание в штейне прочих 1 %, кислорода 3 % (при содержании меди в штейне, равном 40 %).

Количество меди, перешедшей в штейн составит: $12 \cdot 0,95 = 11,4$ кг.

Общее количество штейна с учетом 40 %-ного содержания меди будет: $(11,4 \cdot 100)/40 = 28,5$ кг.

В этом количестве штейна по правилу Мостовича будет содержаться серы: $28,5 \cdot 0,25 = 7,12$ кг.

Степень десульфуризации в этом случае составит: $[(43,5 - 7,12)/43,51] \cdot 100 = 83,6 \%$.

В штейн перейдет; цинка $1,5 \cdot 0,6 = 0,9$ кг, кислорода $28,5 \cdot 0,03 = 0,85$ кг, прочих $28,5 \cdot 0,01 = 0,28$ кг; железа $28,5 - (11,4 + 7,12 + 0,9 + 0,85 + 0,28) = 7,95$ кг. При сопоставлении результатов расчетов двух вариантов плавки концентрата одного и того же состава в нейтральной атмосфере и в окислительных условиях, приведенных в табл., можно видеть, что во втором случае увеличение содержания меди в штейне в 2,7 раза (40:14,7) за счет увеличения десульфуризации до 83,6 % ведет к уменьшению во столько же раз его выхода. При этом штейн по сравнению с исходным концентратом в первом случае обогащается всего в 1,2 раза, а во втором степень его обогащения возрастает до 3,3 раза.

Из этого следует, что для получения более богатых штейнов из одного и того же концентрата, необходимо любым способом повышать степень десульфуризации.

В заключение следует обратить внимание на то, что в примере расчеты состава и количества штейна были выполнены двумя возможными способами – по заданной степени десульфуризации (вариант 1) и по заданному содержанию меди в получающемся штейне. Оба способа расчета штейнов являются равноценными.

Расчетный состав и количество штейна при плавке медного концентрата в нейтральной (вариант I) и окислительной (вариант II) атмосферах.

Состав и количество полупродуктов плавки

Таблица 16

Компонент	Количество штейна	
	Вариант 1	Вариант 2

	кг	%	кг	%
Cu	11,52	14,7	11,4	40,0
Zn	0,6	0,8	0,9	3,1
Fe	40,72	52,0	7,95	27,9
S	19,58	25,0	7,12	25,0
O ₂	5,1	6,5	0,85	3,0
Прочие	0,78	1,0	0,28	1,0
Итого	78,3	100	28,5	100

Контрольные вопросы:

1. В каких средах можно проводить плавку на штейн?
2. Какая наиболее распространенная до последнего времени технология получения товарной меди?
3. Возможно, ли регулировать степень десульфуризации в нейтральной среде?
4. Перечислите и поясните физико-химические свойства шлаков.
5. Перечислите и поясните физико-химические свойства штейнов.

Практическое занятие № 7

Тема: «Изучение фазовых диаграмм состояния Me-O, Me-S».

Цель: научиться анализировать, производить описание фазовых диаграммы.

Литература: Ванюков А.В. Теория пиromеталлургических процессов-М.: Металлургия, 2000.

Общие теоретические сведения

Диаграмма состояния – это графическое изображение равновесных состояний системы при различных внешних условиях.

Используя диаграммы состояния можно установить: – вид фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов; – температуру начала и окончания процесса плавления и кристаллизации (температуры солидуса и ликвидуса)

для смеси любого химического состава соответствующей системы; – количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования; – температуру и количество полимерных превращений химических соединений; – количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей; – последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей; – количественное соотношение между фазами при различных температурах. Началу кристаллизации при охлаждении расплава на диаграмме «концентрация компонентов – температура фазовых превращений» соответствует линия (в двухкомпонентной системе) или поверхность (в многокомпонентной) ликвидуса. Выше него располагается область существования только жидкой фазы (или двух жидких) и полностью отсутствует твердая фаза. Конец процессов кристаллизации определяется на диаграмме линией или поверхностью солидуса, ниже которой существуют только твердые фазы и отсутствует жидкая. Ниже солидуса находят отражение лишь фазовые превращения, происходящие в твердом состоянии: полиморфные превращения, разложение в твердом состоянии и т. п.

Диаграммы состояния позволяют решить ряд практических и теоретических проблем, связанных с получением различных веществ, ответить на все вопросы, касающиеся состава фаз и поведения материалов в системе при изменении внешних условий. Однако следует учитывать, что в силикатных системах вследствие высокой вязкости расплавов и малой скорости диффузионных процессов истинное равновесие устанавливается с большим трудом. Это способствует сохранению различного рода неравновесных состояний, переохлаждению расплавов, возникновению стеклообразного состояния.

В температурной области появления жидкой фазы (солидуса) отклонения от равновесного состояния у силикатных смесей невелики и практически высокотемпературные процессы близки к равновесным,

определяемым из диаграммы состояния соответствующей системы. Это позволяет широко применять диаграммы состояния в практических целях.

Построение реальных диаграмм состояния основано на определении экспериментальным путем температур фазовых переходов, характера и химического состава фаз, сосуществующих при различных температурах. Исходные данные для построения диаграммы получают различными методами. Из них наиболее часто используют динамический метод кривых нагревания или охлаждения, или термический анализ и статический метод закалки.

Задание 1. Изучить фазовую диаграмму системы медь – сера.

Алгоритм выполнения задания 1:

1. Проанализировать фазовые превращения в системе медь-сера;
2. Построить фазовую диаграмму;
3. Произвести описание фазовых превращений в системе медь-сера

В системе медь – сера имеются два химических соединения: низший сульфид Cu_{2-x}S и высший сульфид CuS .

Низший сульфид Cu_{2-x}S – ковеллин относится к неустойчивым химическим соединениям, при температуре 507°C полностью разлагается, при температуре 120°C претерпевает полиморфные превращения. Низший сульфид меди образует широкую область гомогенности. Значение x в формуле этого соединения изменяется в интервале 1,78-2,00, что свидетельствует о том, что это соединение имеет большую концентрацию вакансий в подрешетки меди. По этой причине соединение Cu_{2-x}S имеет преимущественно дырочную проводимость.

В области высоких температур устойчивым будет высокотемпературный «дигенит» (область I), при охлаждении он сохраняется лишь на серном крае области гомогенности, превращаясь в низкотемпературную разновидность (область II).

На медном крае области гомогенности при температуре $\sim 435^{\circ}\text{C}$ высокотемпературный дигенит разлагается с образованием халькозина. При

температуре $\sim 93^{\circ}\text{C}$ протекает перитектоидная реакция с образованием «дюрлита». Все эти сложные фазовые превращения протекают с большой скоростью и изменением объема, что затрудняет получение монокристаллических образцов сульфида меди и изучения их свойств.

Жидкий сульфид меди существует в узкой области составов (область III). Максимум температуры плавления для Cu_{2-x}S отвечает примерно температуре 1130°C . Слева и справа от химического соединения имеются две монотектические области, в которых расплавленный сульфид меди находится в равновесии с расплавленной медью, насыщенной серой (с лева от соединения), и с серой, насыщенной медью (справа от соединения). Температура плавления эвтектики Cu-S 1067°C .

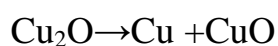
Задание 2. Изучить фазовую диаграмму системы медь – кислород.

Алгоритм выполнения задания 2:

4. Проанализировать фазовые превращения в системе медь-кислород;
5. Построить фазовую диаграмму;
6. Произвести описание фазовых превращений в системе медь-кислород.

В системе медь-кислород образуются три химических соединения: закись меди Cu_{2-x}O , которой отвечает природный минерал куприт, окись меди CuO (природный минерал тенорит) и двуокись меди Cu_2O .

Cu_{2-x}O может существовать в определенном температурном интервале ($375\text{-}1200^{\circ}\text{C}$). При охлаждении ниже температуры 375°C протекает реакция:



При этом образуется медь, насыщенная кислородом, и окись меди, отвечающая по составу медному краю области гомогенности. Закись меди-сравнительно мало устойчивое вещество, хотя плавится без разложения.

Закись меди и металлическая медь ограниченно растворимы друг в друге. Эвтектика медь-закись меди содержит 0,39% O и имеет температуру плавления 1065°C .

Окись меди – соединение неустойчивое. Оно полностью разлагается на воздухе при температуре 1075°C , т.е. горизонталь 1075 отвечает равновесию фаз: $\text{CuO}_{\text{ТВ}}$, $\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{\text{ТВ}}$, жидкость, содержащая 14%O и газовая фаза. Изменение хотябы одного из параметров приводит к исчезновению одной из фаз. Никакое повышение давления при температурах выше 1075°C не обеспечивает сохранения окиси меди.

Контрольные вопросы:

1. Почему окисленный потенциал оксидной системы, содержащей железо, определяется содержанием именно высших окислов железа?
2. К пирротину, соответствующему серной границе области гомогенности, было добавлено серы до содержания 60% (а) при 750°C (б). Изменится ли равновесное парциальное давление серы над системой в случаях (а) и (б)?
3. В системе Fe –S, содержащей 61%S и находящейся в равновесии при температуре 745°C давление серы было снижено ~на 1% ниже равновесного и таким поддерживалось до достижения нового состояния равновесия. Определить конечный состав конденсированной фазы.
4. Можно ли получить ковеллин сульфидированием дигенита при 520°C ?
5. Как будет меняться фазовый состав системе медь-кислород (исходный состав отвечает соединению CuO) при 900°C , если из газовой фазы непрерывно удаляется кислород?

Практическое занятие № 8

Тема: «Термодинамические расчеты процессов выщелачивания»

Цель: научиться производить термодинамические расчеты процессов выщелачивания, оценивать термодинамическую вероятность протекания гидromеталлургического процесса.

Литература: Зеликман А.Н. Теория металлургических процессов - М.: Металлургия, 2005 г.

Общие сведения

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из руды, концентрата или полупродукта в водный раствор. Избирательность достигается соответствующим подбором реагентов и созданием условий (температура, концентрация реагентов и т.п.), при которых скорости выщелачивания компонентов сильно отличаются. Выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют, по меньшей мере, две фазы: твердое вещество и раствор. При не гомогенности твердого вещества, образовании твердого продукта реакции, участии в процессе газообразных или твердых реагентов число фаз может быть значительно больше. В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают два вида выщелачивания: простое выщелачивание и выщелачивание с химической реакцией. Простое растворение, не сопровождающееся химической реакцией, отличается тем, что металл извлекается в раствор в составе соединения, которое присутствовало в исходном материале (например, поваренная соль NaCl , мирабилит Na_2SO_4).

При выщелачивании с химической реакцией металл, присутствующий в исходном сырье в виде малорастворимого в воде соединения, переводится под действием реагента в растворимую форму. Выщелачивание с химической реакцией – наиболее распространенный вид выщелачивания, часто требующий предварительной подготовки металлургического сырья (спекание, обжиг, плавление и т.п.).

Термодинамическое исследование физико-химических процессов заключается в изучении и сравнении термодинамических характеристик начального (исходного) и конечного (равновесного) состояний системы. Наиболее важные термодинамические характеристики физико-химического процесса – энергия Гиббса (G), энтальпия (H).

Энергия Гиббса характеризует равновесное состояние (состав) системы, а также удаленность системы от равновесия и возможность

самопроизвольного протекания изучаемого процесса при заданных температуре и давлении.

Возможность выщелачивания нужного компонента определяется знаком изменения энергии Гиббса (G^0_T). Если реакция протекает с уменьшением энергии Гиббса, то она может протекать самопроизвольно, если с увеличением, то такая реакция протекать не будет. При этом большая величина убыли энергии Гиббса характеризует большую вероятность протекания реакции. Величина изменения энергии Гиббса для любой реакции легко находится из справочных таблиц, как разность между суммой энергий образования конечных веществ и исходных:

$$G^0_{(\text{реак.})} = G^0_{(\text{кон.})} - G^0_{(\text{исх.})}$$

В справочной литературе все термодинамические характеристики приведены для стандартных условий: температуры 25⁰С и давления 1атм. Если условия протекания реакции отличаются от стандартных, то изменение энергии Гиббса реакции может быть определено по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$G^0_T = H^0_T - TS^0_T,$$

где H^0_T - изменение энтальпии системы, S^0_T - изменение энтропии системы.

Значение G^0_T можно рассчитать, если известны стандартные величины H^0_{298} и S^0_{298} и зависимость теплоемкостей от температуры.

Так как, $H^0_T = H^0_{298} +$, а $S^0_T = S^0_{298} +$,

следовательно: $G^0_T = H^0_{298} - TS^0_{298} +$, T ,

или после преобразований: $G^0_T = H^0_{298} - TS^0_{298} - T$.

Последний член этого уравнения представляет собой поправку на отклонение H^0_T и S^0_T от стандартных значений, легко определяется с помощью специальных таблиц.

В большинстве гидрометаллургических процессах реакции протекают при условиях мало отличающихся от стандартных, поэтому этой поправкой можно пренебречь и расчеты проводить по приближенному уравнению:

$$G^0_T = H^0_{298} - TS^0_{298}, \text{ где}$$

$$H^0_{298} = H^0_{298(\text{кон.})} - H^0_{298(\text{исх.})}$$

$$S^0_{298} = S^0_{298(\text{кон.})} - S^0_{298(\text{исх.})}$$

Более того, чтобы оценить термодинамическую вероятность протекания процесса, часто достаточно стандартных значений G^0_{298} .

Задание 1.

Произведите оценку термодинамической вероятности протекания реакции растворения металлической меди в растворе серной кислоты в присутствии кислорода воздуха при температуре 92°C:



Термодинамические величины, взятые из справочников следующие:

Соединение Величина	Cu	H ₂ SO ₄	O ₂	CuSO ₄	H ₂ O
G ⁰ ₂₉₈ , ккал/моль	0	-177,34	0	-158,2	-56,69
H ⁰ ₂₉₈ , ккал/моль	0	-216,9	0	-184,0	-68,3
S ⁰ ₂₉₈ , кал/моль.град	7,96	4,1	49,0	27,1	16,7

Задание 2. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Изменение энергии Гиббса составляет -37,55 ккал/моль. Сформулируйте вывод о термодинамической вероятности протекания реакции.

Контрольные вопросы:

1. Сформулируйте определение выщелачивания.
2. Какое количество фаз участвует в процессе выщелачивания?
3. Произведите классификацию выщелачивания в зависимости от физико-химических процессов.
4. Поясните отличительные особенности простого выщелачивания.
5. Поясните отличительные особенности выщелачивания с химической реакцией.

6. Сформулируйте возможность протекания процесса выщелачивания на основе термодинамических характеристик.

7. Запишите формулы, применяемые для термодинамических расчетов большинства гидрометаллургических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Белебик В.В, Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для студ. Учреждений сред.проф. образования.- 7-е изд., стер.- М.: Издательский центр «Академия», 2012.
2. Ванюков А.В. Теория пирометаллургических процессов-М.: Metallurgia, 2000.
3. Зеликман А.Н. Теория металлургических процессов - М.: Metallurgia, 2005 г.