

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

А. В. Блохин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Учебно–методическое пособие
для студентов 2–го курса географического факультета
специальности I 51.01.01.
“Геология и разведка полезных ископаемых”.*

МИНСК
2002

Автор–составитель **Блохин А.В.**, кандидат химических наук.

Рецензенты:

кандидат химических наук ***Г.С. Петров;***
кандидат химических наук ***Л.А. Мечковский.***

Утверждено на заседании
Ученого совета химического факультета
29 марта 2002 г., протокол № 5.

Цель курса: На основе теоретического аппарата и экспериментальных методов физики показать взаимосвязь физических и химических явлений в макроскопических системах и физико–химические особенности эволюции дисперсно–коллоидных систем. В курсе физической и коллоидной химии излагаются основы учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, их взаимосвязи с электрическими явлениями, основы учений о дисперсно–коллоидных системах и поверхностных явлениях на границах раздела фаз.

Изложение курса ставит задачу выработки у будущих специалистов грамотного подхода к решению теоретических и практических задач, умелого выбора экспериментальных физико–химических методов исследований, способов обработки результатов измерений и их представления. Знание теоретической части курса закрепляется на лабораторном практикуме, знакомящем студентов с основными экспериментальными методами физической и коллоидной химии.

Цель пособия: активизировать самостоятельную работу студентов; предоставить средства для самоконтроля студентами изученного материала.

1. ПРОГРАММА КУРСА «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

ВВЕДЕНИЕ

Предмет физической химии. Задачи и методы исследования физической химии. Роль физической химии в геологии. ([1] 22–24; [2] 35; [3] 56; [5] 7–8; [8] 5–6)

1.1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные термодинамические понятия и определения: система, термодинамические параметры, функции состояния и процесса. ([1] 176–177; [2] 6, 12; [3] 7–9, 11; [4] 4–6; [5] 19–20; [7] 41–44; [8] 9–10).

Равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы. ([1] 177, 220; [2] 9; [3] 27; [4] 13–15; [5] 20; [7] 42; [8] 15–16).

Уравнения состояния. Законы идеальных газов. ([1] 93–97; [2] 11, 52–53; [3] 13; [4] 25; [5] 10–12; [7] 11–16; [8] 10).

Первый закон термодинамики. Основные формулировки и его аналитическое выражение. ([1] 183–187; [2] 6–9; [3] 8–9; [4] 22–24; [5] 24–26; [7] 47–48; [8] 13–15).

Внутренняя энергия системы, ее определение и свойства. Теплота и работа как формы передачи энергии. ([1] 178–181; [2] 7–9; [3] 9–10; [4] 18–21; [5] 22–23; [7] 43–44; [8] 10).

Работа расширения при различных процессах. Максимальная работа изотермического, изобарического и адиабатического расширения идеального газа. ([1] 181–183; [2] 9–12; [3] 9, 25–27; [4] 23–24; [5] 26–28, 30–32; [7] 45–47; [8] 22–25).

Энтальпия, ее свойства, зависимость от температуры. ([1] 178–179, 198, 201; [2] 9, 14; [3] 11–12; [4] 19, 24; [5] 28; [7] 43–45; [8] 15, 30).

Термохимия, закон Гесса и его следствия, измерение и вычисление тепловых эффектов химических реакций. ([1] 187–189; [2] 13–17; [3] 9–10; [4] 24–28; [5] 33–36; [7] 53–56; [8] 25–29).

Стандартное состояние вещества. Стандартные теплоты образования и теплоты сгорания веществ и их значение в термохимических расчетах. ([1] 192–195; [2] 16–17; [3] 14–16; [4] 28–30; [5] 35–41; [7] 58–60, 63–64; [8] 27–28).

Теплоемкость и ее зависимость от температуры. Теплоемкость идеальных газов. ([1] 101–106, 152, 187; [2] 21–24; [3] 20–21; [4] 30–32; [5] 29–30; [7] 48–51; [8] 17–20).

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, уравнение Кирхгофа. Различные приближения при расчете теплового эффекта реакции при заданной температуре. ([1] 196–199; [2] 26–29; [3] 21–23; [4] 32–34; [5] 42–45; [7] 56–57; [8] 29–31).

Второй закон термодинамики, его основные формулировки. Энтропия, ее определение и свойства. ([1] 209–212; [2] 30–31; [3] 23–24, 27–29; [4] 35–39; [5] 48–53; [7] 64–69; [8] 23, 33–37).

Вычисление изменения энтропии в закрытой системе при различных равновесных процессах. Расчет изменения энтропии в необратимых процессах. ([1] 215; [2] 32–35; [3] 29–30; [4] 40; [5] 56; [8] 45–49).

Изменение энтропии как критерий возможности протекания самопроизвольных процессов в изолированных системах. ([1] 212–215; [2] 31–32; [3] 33; [4] 41; [5] 56; [7] 67; [8] 32–34).

Постулат Планка, расчет абсолютных значений энтропии веществ. ([1] 274; [2] 35–38; [3] 33–35; [4] 39–40; [5] 65–67; [7] 76; [8] 47–49).

Расчет изменения энтропии в химических реакциях. ([1] 281–282; [3] 31–32; [4] 40; [5] 58–64).

Термодинамические функции: энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Их определение, свойства, связь с работой. ([1] 217–220; [2] 42–45; [3] 35–37; [4] 42–43; [5] 73–76; [7] 71–73, 87; [8] 50–54).

Энергии Гиббса и Гельмгольца как характеристические функции системы и критерии самопроизвольного протекания процессов. ([1] 217–220; [2] 46–47; [3] 44–45; [4] 44; [5] 76–77; [8] 56–58).

Расчет изменений энергии Гиббса в химических реакциях. ([1] 278; [2] 45, 49–51; [3] 39–40, 44; [4] 54; [5] 77–80; [7] 73–76; [8] 59).

Связь между максимальной полезной работой и тепловым эффектом реакции (уравнение Гиббса–Гельмгольца). ([1] 226; [2] 47–48; [3] 40; [4] 46; [5] 81–83; [7] 90; [8] 58–61).

Изменение термодинамических функций при изменении масс компонентов в системе. Понятие о химическом потенциале. ([1] 253–254; [2] 53–55; [3] 41; [4] 46–48; [5] 84–86; [7] 69, 70; [8] 64–66).

Химический потенциал идеальных и реальных систем. Активность и летучесть. ([1] 229–231, 307–308; [2] 52–53; [3] 41–43; [4] 48–49; [5] 88, 104–105; [7] 70; [8] 66–68, 71, 92, 169).

Контрольные вопросы: № 1 – 20.

1.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Условия равновесия химической реакции. Закон действующих масс. ([1] 254–255; [2] 55–58, 65–66; [3] 122; [4] 80–81; [5] 96–97; [7] 77–79; [8] 167–170).

Способы выражения констант равновесия химических реакций. Связь между константами равновесия, выраженными через активности, концентрации, парциальные давления и молярные доли. ([1] 256–257; [2] 59–62; [3] 122–125; [4] 51–52; [5] 98–99; 103–105; [7] 79–82; [8] 170–171).

Изотерма химической реакции. Анализ условий равновесия и самопроизвольного протекания химической реакции. ([1] 260–261; [2] 58–59; [3] 127–129; [4] 52–53; [5] 97–99; [7] 88–89; [8] 177–180).

Связь стандартного изменения энергии Гиббса реакции с константой равновесия. ([1] 262–263, 266; [2] 59; [3] 123; [4] 53–54; [5] 98; [7] 90; [8] 180).

Влияние температуры на химическое равновесие, уравнения изобары и изохоры химической реакции Вант–Гоффа. ([1] 266–268; [2] 67–68; [3] 132; [4] 55–56; [5] 101–103; [7] 90–91; [8] 182–184).

Влияние температуры и давления на смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. ([1] 231–237; [2] 55, 68, 77–79; [3] 130–135; [4] 59; [5] 102–104; [7] 82–86).

Расчет константы равновесия на основе стандартных термодинамических величин. ([1] 277, 283–284; [2] 75–77; [3] 123–124, 126, 132; [4] 54, 56–57; [5] 98–99; [7] 90–92; [8] 180–181).

Контрольные вопросы: № 21 – 29.

1.3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Условия термодинамического равновесия между фазами. Понятия фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса. ([1] 238–243; [2] 87, 89–90, 126; [3] 45–48; [4] 61–62; [5] 89–92; [7] 92–93; [8] 111–115).

Связь между теплотой фазового перехода, температурой и давлением (уравнение Клаузиуса–Клапейрона). Зависимость температуры плавления вещества от внешнего давления. ([1] 247; [2] 90–92; [3] 50–51; [4] 63–65; [5] 92–94; [8] 117–118).

Температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпии парообразования вещества. ([1] 248–249; [2] 92–95; [3] 51–52; [4] 64–66; [5] 94–96).

Применение правила фаз к диаграммам состояния однокомпонентных систем. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора. ([1] 243–245; [2] 127–132; [3] 53–57, 63; [4] 66–68; [5] 92; [8] 115–122).

Применение правила фаз к двухкомпонентным системам. Растворы, виды растворов. ([1] 290–292; [2] 132–133, 88–89; [3] 63–65; [4] 68–70, 85; [5] 108–109; [7] 94, 98–100; [8] 122).

Идеальные растворы. Давление пара растворителя над раствором, закон Рауля. ([1] 293–295, 304; [2] 99–100, 101–103; [3] 65, 73–75; [4] 74–77; [5] 110–115; [7] 101–102; [8] 80–83).

Температуры затвердевания и кипения растворов, криоскопия и эбулиоскопия. Осмотическое давление. ([1] 295–298; [2] 103, 118–122; [3] 83–84; [4] 78–82; [5] 128–134; [7] 102–108; [8] 105–109).

Растворы газов в жидкостях. Закон Генри. Влияние давления и температуры на растворимость газов в жидкостях. ([1] 319–321; [2] 100, 113–114; [3] 66–68; [4] 77–78; [5] 109, 123–124; [7] 126–128; [8] 83–84, 98–102).

Растворы жидкостей в жидкостях. Физико–химический анализ двухкомпонентных систем. ([1] 292–293; [2] 111; [3] 70–72; [4] 70–71; [7] 114; [8] 80, 84, 127).

Давление пара над идеальными растворами. Диаграммы: давление пара — состав пара, состав раствора; температура кипения — состав пара, состав раствора. Изотермическая перегонка. ([1] 302–303; [2] 101–104; [3] 73–77; [4] 72–77; [5] 112–115; [7] 115–120; [8] 81–82, 85).

Реальные системы, положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. ([1] 304–407; [2] 105–108; [3] 74; [4] 96–97, 82–83; [5] 115–117; [7] 116–118; [8] 83–84).

Законы Коновалова. Азеотропные смеси. Диаграммы давление пара — состав пара, состав раствора для реальных систем. ([1] 311–315; [2] 109–111; [3] 76–77; [4] 93–99; [5] 113–117; [7] 118–119; [8] 86–88).

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость. ([1] 318; [2] 111–112; [3] 70–71; [4] 104–107; [5] 140–141; [7] 122–125; [8] 89–92).

Давление пара над системой из взаимно нерастворимых жидкостей. Перегонка с водяным паром. ([1] 319; [2] 111; [3] 70, 78–79; [4] 107–109; [5] 140–141; [7] 125–126; [8] 90–91).

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Метод экстракции. ([1] 318, 330–331; [2] 112–113; [4] 110–113; [5] 140–144).

Равновесие кристаллы — жидкость. Растворимость твердых веществ в жидкостях, уравнение Шредера. ([1] 333; [2] 115–118; [3] 80–81; [7] 95; [8] 103–104).

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии: системы без образования химических соединений; системы с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно. Эвтектика. ([1] 338–340; [2] 135–137; [3] 86–98; [4] 88–89; [8] 128–132).

Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. ([1] 334; [2] 137; [3] 103–105; [4] 85–88).

Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. ([1] 340–341; [2] 137–138; [3] 100–102; [4] 89–90; [8] 132–134).

Определение состава сосуществующих фаз. Правило рычага. ([1] 316–317; [2] 104–105; [3] 71, 101, 117; [4] 87–88; [8] 84–86, 125–128).

Экспериментальное построение фазовых диаграмм, метод термического анализа. ([1] 344–347; [2] 135–136; [3] 85–86; [4] 90–92; [7] 97–98; [8] 364).

Трехкомпонентные системы, концентрационный треугольник Гиббса. ([1] 328–329, 343; [2] 137–141; [3] 107–109; [8] 138–140).

Контрольные вопросы: № 30 – 52.

1.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса, ее значение и недостатки. ([1] 376, 382–386; [2] 209–210; [3] 167–168; [4] 114–117, 120; [5] 146–148; [7] 129–133; [8] 344–346).

Закон разведения Оствальда. ([1] 405; [2] 230; [3] 168–169; [4] 116; [5] 149; [7] 134–135; [8] 350).

Причины электролитической диссоциации; гидратация, сольватация. ([1] 378–382; [2] 210–211; [3] 169–171; [4] 137–138; [7] 140–142; [5] 147).

Электролитическая теория Дебая–Гюккеля, основные положения. ([1] 387–389; [2] 210–212; [3] 171–172; [4] 132–136; [5] 169–173; [7] 136–140; [8] 353–356).

Активность электролитов, коэффициент активности электролитов. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности, их связь. Расчет среднего ионного коэффициента активности через ионную силу раствора, предельный закон Дебая–Гюккеля. ([1] 389–391; [2] 212–214, 216; [3] 172–176; [4] 121–123; [5] 165–169; [7] 138–139; [8] 359–361).

Удельная и эквивалентная электропроводность растворов электролитов, их зависимость от концентрации и температуры. ([1] 400–406; [2] 221–225; [3] 176–181; [4] 139–145; [5] 150–154; [7] 142–148; [8] 348–350).

Понятие об абсолютной скорости движения ионов, подвижность ионов. ([1] 393, 403; [2] 227; [3] 179–180; [4] 144; [5] 155–157, 159; [7] 150–151; [8] 347).

Закон независимости движения ионов Кольрауша, предельная эквивалентная электропроводность ионов. ([1] 403; [2] 225–226; [3] 181; [4] 144; [5] 154; [7] 150–151; [8] 349–350).

Аномальная подвижность ионов гидроксидов и гидроксония. ([1] 393; [2] 227–228; [4] 147–148; [5] 159–162).

Экспериментальное определение констант диссоциации слабых электролитов и ПР малорастворимых солей методом измерения элек-

тропроводности. Кондуктометрическое титрование. ([1] 406–407; [2] 217, 224, 230–231; [4] 152–160; [7] 152–154; [8] 352).

Контрольные вопросы: № 53 – 63.

1.5. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Скачок потенциала на границе раздела фаз. Контактный и диффузионный потенциалы. ([1] 407, 412–415; [2] 233, 241–244; [3] 188–190; [4] 163–168; [5] 179–184; [7] 175–177; [8] 365–368).

Электродный потенциал, зависимость от активности ионов в растворе. ([1] 419–420; [2] 233, 236–238; [3] 192–193; [4] 160–163; [5] 186–189; [7] 178–181; [8] 368, 375).

Электродвижущие силы, компенсационный метод их измерения. ([1] 410–412, 429–431; [2] 231; [3] 188; [4] 163, 183–185; [5] 182; [7] 193–195; [8] 368–371).

Электрохимические цепи, гальванические элементы. Схема и форма записи простейшего элемента. ([1] 413–415; [2] 231–234; [3] 187–188; [4] 168–170; [5] 178–179; [7] 168–170, 180, 191; [8] 366–369).

Термодинамика гальванического элемента, зависимость ЭДС от температуры. ([1] 435–436; [2] 234–235; [3] 195; [4] 170–171; [5] 183; [7] 172; [8] 377–379).

Уравнение Нернста для электродного потенциала и ЭДС гальванического элемента. ([1] 421; [2] 237–238; [3] 194–195; [4] 171–172; [5] 184; [7] 173, 182–183; [8] 371).

Классификация электрохимических цепей: обратимые и необратимые, химические, концентрационные, с переносом и без. ([1] 431–434; [2] 240–245; [3] 200–202; [4] 167–168; [5] 190–197; [7] 191–193; [8] 375–377).

Правила записи и расчета ЭДС через величины электродных потенциалов. ([1] 417; [2] 233; [3] 194; [4] 171; [5] 182–183; [7] 181–182).

Стандартный электродный потенциал. Нормальный водородный электрод. ([1] 423–428; [2] 236, 238; [3] 192–193; [4] 173–175; [5] 187–188; [7] 181–184; [8] 368, 373–374).

Электроды сравнения. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые и окислительно–восстановительные. ([1] 425–428; [2] 238–240, 246; [3] 192, 196–199; [4] 175–183; [5] 184–186, 189–190; [7] 185–190; [8] 371–373).

Экспериментальное приложение метода ЭДС: определение среднего ионного коэффициента активности, рН растворов, термодинами-

ческих параметров химических реакций; потенциометрическое титрование. ([1] 436–439; [2] 246–251; [3] 202–204; [4] 185–200; [5] 183, 192, 197, 201–203; [7] 192–200; [8] 380–382).

Контрольные вопросы: № 64 – 74.

1.6. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

Скорость химической реакции, основной постулат химической кинетики. Константа скорости реакции. ([1] 457–459; [2] 170–173; [3] 153–154; [4] 260–262; [5] 206–209; [7] 253–254, 264; [8] 237–238).

Молекулярность и порядок реакции. ([1] 459–462; [2] 173–174; [3] 154–155; [4] 238–239; [5] 209–212; [7] 257–262; [8] 262).

Кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков. ([1] 462–465; [2] 178–184; [3] 155–157; [4] 263–267; [5] 210–212; [7] 263–264; [8] 239–245).

Методы определения порядка реакции. ([2] 187–188; [3] 156–157; [4] 267–269; [5] 214–217; [7] 265–266; [8] 252–255).

Зависимость константы скорости реакции от температуры, правило Вант–Гоффа, уравнение Аррениуса, понятие об энергии активации химической реакции. ([1] 469–473; [2] 174–177; [3] 157–160; [4] 269–270; [5] 223–227; [7] 267–269; [8] 255–257).

Понятие об обратимых, параллельных и последовательных реакциях. ([1] 465–469; [2] 184–185; [3] 157; [4] 271–273; [5] 218–223; [7] 269–273; [8] 244–250).

Основные положения теории активных столкновений и теории активированного комплекса. ([2] 177–178; [4] 282–290; [5] 227–233; [7] 266, 276; [8] 269–271, 282–288).

Кинетика гетерогенных химических процессов. ([1] 480–483; [2] 190–201; [3] 160–161; [4] 279–282; [5] 244–247; [7] 253; [8] 261–264).

Катализ. Влияние катализатора на скорость химической реакции. Представление о механизме действия катализаторов. Ингибиторы. Специфичность катализаторов. ([1] 485–488; [2] 207–208; [3] 166–167; [4] 291–292; [5] 238, 247; [7] 285–287; [8] 327).

Гомогенный катализ. Автокатализ. ([1] 485, 487; [2] 207–208; [3] 166; [4] 292–297; [5] 247; [7] 288; [8] 328–330, 333).

Гетерогенный катализ, роль физической и химической адсорбции. ([1] 488–489; [2] 207; [3] 166; [4] 297–300; [5] 250–251; [7] 290–291; [8] 334–338).

Контрольные вопросы: № 75 – 88.

1.7. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия как наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. ([1] 496–498; [3] 207–209; [4] 5, 302; [6] 5–10; [7] 302).

Основные особенности коллоидного состояния вещества — гетерогенность и большая удельная поверхность. Понятие о термодинамически неравновесных дисперсных системах. ([1] 497–501, 510; [3] 208–209; [4] 5, 365; [7] 231, 302–304, 306).

Классификация дисперсных систем. ([1] 498–500; [3] 207–208; [4] 366–370; [6] 5–6; [7] 303–307).

Граница раздела фаз. Межмолекулярные взаимодействия и поверхностная энергия. Поверхностное натяжение как характеристика границы раздела фаз. ([1] 349–351, 501, 510; [3] 209–211; [4] 303–311; [6] 14–15; [7] 231–234).

Явления смачивания и растекания, краевой угол. Капиллярное давление. ([3] 212–216; [4] 303–311; [6] 31–34, 94–104; [7] 232–239).

Адсорбция и поверхностное натяжение. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ. ([1] 355–358; [2] 148, 151–152; [3] 218–220; [4] 308–310, 320–326; [6] 44, 49–56, 73–74; [7] 234–235).

Уравнение адсорбции Гиббса. ([1] 357; [2] 150; [3] 220; [4] 329–331; [6] 48–49; [7] 235).

Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теория мономолекулярной адсорбции. ([1] 362; [2] 148–149; [3] 225–228; [4] 322–325, 334–337; [6] 61–63; [7] 245–246).

Адсорбция газов и паров. ([1] 359–360, 363; [3] 225–227; [4] 333; [6] 51, 61; [7] 241–243).

Теория полимолекулярной адсорбции. ([3] 226; [4] 337–338; [6] 63; [7] 246–247).

Адсорбция ионов на твердых поверхностях, образование двойного электрического слоя, представления о его строении. ([1] 360; [3] 229–231; [4] 331, 338–346, 398; [6] 49).

Пути образования коллоидных систем конденсацией и диспергированием, их очистка. ([1] 520–524; [3] 238–240; [4] 410–420; [6] 134–139; [7] 309–311, 314–319).

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем: броуновское движение, диффузия, седиментационно-диффузионное равновесие. ([1] 503–507; [3] 240–244; [4] 370–379; [6] 140–146, 150–155; [7] 324–331).

Оптические свойства коллоидных систем: рассеяние и поглощение света. ([1] 527; [3] 246–249; [4] 388–391; [6] 159–169; [7] 320–322).

Электроповерхностные свойства коллоидных систем: электрофорез, электроосмос. ([1] 524–525, [4] 404–410; [6] 173–174, 192; [7] 331).

Строение мицелл лиофобных золь, электрокинетический потенциал. ([1] 507–511; [4] 396–398; [6] 194, 295; [7] 311–313, 325–333).

Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала, изоэлектрическое состояние. ([1] 514; [4] 400–403; [6] 208; [7] 335–337).

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем, пептизация. ([1] 501–502, 515–516; [3] 240; [4] 424–430; [6] 240–241, 261–263; [7] 113–114, 337, 350).

Коагуляция электролитами, правило Шульце–Гарди. Коагуляция смесью электролитов. ([1] 512–515; [4] 430; [6] 295–302; [7] 339–343).

Контрольные вопросы: № 89 – 116.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. 622 с.
2. *Семюхин И.А.* Физическая химия. М.: МГУ, 2001. 272 с.
3. *Малахова А.Я.* Физическая и коллоидная химия. Мн: Высш. шк., 1981. 304 с.
4. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1990. 487 с.

Дополнительная

5. *Горишков В.И., Кузнецов И.А.* Физическая химия. М.: МГУ, 1986. 264 с.
6. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982. 348 с.
7. *Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И.* Основы физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1975. 398 с.
8. *Филиппов Ю.В., Попович М.П.* Физическая химия. М.: МГУ, 1980. 400 с.

2. ПЕРЕЧЕНЬ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Основы термодинамики. Фазовые равновесия и учение о растворах.

1. Калориметрия: определение теплоты растворения соли.
2. Эбулиометрия: определение температурной зависимости давления насыщенного пара жидкости.
3. Определение молекулярного веса криоскопическим методом.

Растворы электролитов, электропроводность.

4. Определение электропроводности электролитов.
5. Определение константы диссоциации слабых кислот методом измерения электропроводности.
6. Кондуктометрическое титрование.

Электродные равновесия, электродвижущие силы.

7. Определение ЭДС элемента Якоби–Даниэля.
8. Определение pH с помощью хингидронного электрода.

Кинетика химических реакций.

9. Исследование кинетики разложения мурексида в кислой среде.
10. Изучение кинетики гидролиза тростникового сахара.

Коллоидная химия.

11. Электрофорез в золях.
12. Оптические свойства коллоидных систем. Нефелометрия
13. Исследование коагуляции зольей электролитами.
14. Определение поверхностного натяжения жидкостей.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое термодинамическая система? Какие типы термодинамических систем вы знаете?
2. Приведите примеры экстенсивных и интенсивных свойств термодинамической системы.
3. В чем отличие между обратимым и необратимым процессами в их термодинамическом понимании?
4. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны? Приведите математические выражения первого закона термодинамики. Позволяет ли этот закон анализировать возможность осуществления того или иного процесса?
5. Что такое внутренняя энергия системы? Чему равно изменение внутренней энергии идеального газа при изотермическом расширении?
6. Являются ли работа и теплота функциями состояния? Какие виды работы вы знаете?
7. Как рассчитывается работа расширения идеального газа в изохорном, изобарном и изотермическом процессах?

8. Как связаны между собой изохорная и изобарная теплоемкость идеальных газов? Как изменяется теплоемкость вещества: а) при его нагревании в отсутствие фазовых превращений; б) при плавлении; в) при испарении?
9. Какие данные необходимы для расчета изменений энтальпии и внутренней энергии вещества при его нагревании в отсутствие химических реакций и фазовых превращений?
10. Чем отличаются понятия «теплота процесса» и «тепловой эффект процесса»? Сформулируйте закон Гесса. При каких условиях он выполняется и почему?
11. Как соотносятся величины тепловых эффектов химической реакции, протекающей при постоянном давлении и постоянном объеме? В каком случае изменение энтальпии в химической реакции, протекающей с участием газообразных веществ, больше изменения внутренней энергии?
12. Чем определяется зависимость теплового эффекта реакции от температуры? В каких случаях тепловой эффект реакции увеличивается при повышении температуры?
13. На какие вопросы позволяет ответить второй закон термодинамики? Каков физический смысл энтропии? В каком случае изменение энтропии является критерием возможности протекания самопроизвольного процесса?
14. Каким образом можно рассчитать изменение энтропии в необратимом процессе? Приведите пример.
15. Как определить изменение энтропии в процессе фазового превращения первого рода (испарения, плавления, сублимации)?
16. Выведите формулы для расчета изменения энтропии при изотермическом и изобарном расширении идеального газа. В каком процессе изменение энтропии будет наибольшим?
17. Какие функции состояния позволяют определить направленность процесса в изобарно–изотермической и изохорно–изотермической системах? Когда в этих системах наступает состояние равновесия? Можно ли по значению изменения энтропии судить о направленности процесса в таких системах?
18. Выведите формулу, связывающую изменение энергии Гиббса ΔG и энергии Гельмгольца ΔF при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от объема V_1 до объема V_2 .
19. Каким образом связаны между собой максимальная работа, температурный коэффициент максимальной работы и тепловой эф-

- факт процесса? В каком случае в процессе реакции система нагревается даже при совершении максимальной работы?
20. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю? Какие данные необходимы для расчета абсолютной энтропии кристаллического, жидкого и газообразного вещества?
 21. Дайте характеристику химического равновесия. Сформулируйте закон действующих масс.
 22. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? Как связаны между собой K_p и K_c , K_p и K_x ? В каком случае $K_p = K_c$?
 23. Какие факторы влияют на константы равновесия K_p и K_c ? Зависит ли константа равновесия, выраженная через парциальные давления, от концентрации веществ в идеальной системе?
 24. Объясните, какие вопросы можно решать с помощью уравнения изотермы химической реакции. Какие данные необходимы для этого? Напишите уравнение изотермы реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если все участники реакции находятся в идеальном газовом состоянии.
 25. Что является критерием направленности химической реакции? Когда достигается химическое равновесие? Зависит ли направление протекания химической реакции от начальной концентрации реагирующих веществ?
 26. При некоторой температуре общее давление в равновесной системе $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ равно P (атм). Чему равна константа равновесия K_p этой реакции?
 27. Какое уравнение связывает стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции и константу равновесия? Какие данные необходимы для расчета величины ΔG° при 298.15 К и 400 К?
 28. Каким образом повышение температуры влияет на положение равновесия в случае эндо- и экзотермических реакций? Выделяется или поглощается теплота в ходе реакции, если температурная зависимость константы равновесия описывается следующим уравнением: $\ln K_p = -4500/T + 4.560$?
 29. Как рассчитать константу равновесия при заданной температуре? Можно ли (и как) рассчитать тепловой эффект реакции, зная значения константы равновесия при различных температурах?
 30. Каково общее термодинамическое условие фазового равновесия в гетерогенной системе? Чем определяется значение химического потенциала вещества в идеальных и реальных системах?

31. Сформулируйте правило фаз Гиббса, дайте определение всем входящим в него величинам. Как определить число компонентов системы, число степеней свободы? Будет ли одинаковым число компонентов в двух системах, содержащих одни и те же вещества А, В и С, но отличающиеся тем, что в первой системе эти вещества не взаимодействуют друг с другом, а во второй — протекает реакция образования вещества С из А и В?
32. С помощью правила фаз Гиббса определите, какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в одно- и двухкомпонентной системе при переменных давлении и температуре. Изменится ли это число, если давление будет постоянным?
33. На диаграмме состояния воды в области обычных температур и давлений определите число степеней свободы и число фаз на плоскости, на линиях и в тройной точке.
34. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Какие вещества не подчиняются этой зависимости? Почему?
35. Что такое давление насыщенного пара вещества? Как изменяется давление насыщенного пара веществ с ростом температуры? Ответ обоснуйте. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается прямолинейно? Увеличивается или уменьшается энтальпия испарения (сублимации) веществ при повышении температуры? Почему?
36. Какие виды растворов вы знаете? Перечислите основные способы выражения концентрации растворов. Каково термодинамическое условие самопроизвольного образования истинного раствора в изобарно-изотермической системе?
37. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем? Сформулируйте закон Рауля.
38. Как изменяются температура кипения и замерзания растворов в зависимости от концентрации растворенного нелетучего вещества? Ответ проиллюстрируйте на диаграмме зависимости давления насыщенного пара воды от температуры для разбавленных водных растворов.
39. Влияет ли и как ассоциация молекул растворенного нелетучего вещества на давление насыщенного пара растворителя?
40. Укажите, какими свойствами и какого компонента (растворителя или растворенного вещества) определяются величины криоско-

пической и эбулиоскопической постоянных. Как на основании свойств разбавленных растворов можно определить молярную массу нелетучего вещества и степень диссоциации электролита?

41. Как изменяется растворимость газов в жидкостях при повышении давления и температуры? Сформулируйте закон Генри. Что произойдет, если водолаз быстро поднимется с глубины 50 метров на поверхность воды?
42. Какие растворы можно считать идеальными? Объясните, почему даже в случае идеальных растворов состав пара не совпадает с составом жидкой фазы?
43. Приведите график зависимости общего давления пара и парциальных давлений компонентов пара от состава для бинарных растворов и проанализируйте его.
44. Как температура кипения раствора зависит от состава парообразной и жидкой фаз? Ответ проиллюстрируйте.
45. Чем объясняются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля? Как на основе данных по давлению пара рассчитать коэффициент активности компонента в реальном растворе?
46. Сформулируйте первый и второй законы Коновалова. Проиллюстрируйте ответ диаграммами состояния в координатах давление пара — состав. Что такое азеотропные смеси, почему их называют нераздельнокипящими?
47. Что такое критическая температура растворимости и для смесей каких жидкостей она характерна? Ответ проиллюстрируйте.
48. На чем основан метод перегонки органических веществ с водяным паром? С какой целью ее применяют?
49. Каким уравнением описывается растворимость твердых веществ в жидкостях в случае образования идеальных растворов? Свойствами какого компонента определяется растворимость твердых веществ в таких растворах? Что такое насыщенный раствор?
50. Начертите диаграмму состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой и объясните ее. Что называют эвтектикой? Определите число степеней свободы и число фаз на плоскости, на линиях и в точке эвтектики.
51. Как определить состав жидкой и твердой фаз на диаграмме растворимости двухкомпонентных систем? В чем заключается и с какой целью используется правило рычага?
52. Что представляет собой метод термического анализа? Как на основе данных этого метода строятся фазовые диаграммы систем?

53. Сформулируйте основные положения теории Аррениуса. Для каких растворов она применима? В чем заключаются основные недостатки этой теории? Каковы причины электролитической диссоциации электролитов?
54. Что называется степенью электролитической диссоциации α , изотоническим коэффициентом i ? Как они связаны между собой?
55. Выведите уравнение закона разведения Оствальда для бинарного электролита и проанализируйте его. Если две одноосновные органические кислоты при одинаковой молярной концентрации имеют разные степени диссоциации: первая — 0.3, вторая — 0.5, то как соотносятся между собой их константы диссоциации?
56. По каким признакам тот или иной электролит можно отнести к сильным или слабым? Объясните наличие кажущейся степени диссоциации у сильных электролитов. Изложите основные положения теории сильных электролитов.
57. Что такое ионная сила раствора? Сформулируйте правило ионной силы. Чему равна ионная сила для водного раствора 0.05н AgNO_3 , 0.1н $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.02н BaCl_2 ?
58. Что называется активностью и коэффициентом активности электролита? Как они связаны со средней ионной активностью и средним ионным коэффициентом активности электролита? Как средний ионный коэффициент активности электролита связан с ионной силой раствора?
59. От каких факторов зависит абсолютная скорость движения ионов в растворе? Как она связана с подвижностью ионов? Сформулируйте закон независимости движения ионов Кольрауша.
60. Что такое удельная электропроводность? Как удельная электропроводность растворов сильных и слабых электролитов зависит от концентрации и разбавления? В чем причины такой зависимости? Ответ проиллюстрируйте.
61. Что называется эквивалентной электропроводностью? Как связаны удельная ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) и эквивалентная ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \text{экв}^{-1}$) электропроводность? Изобразите на графике и объясните ход зависимости эквивалентной электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации раствора. Что такое эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разведении, какие данные необходимы для ее расчета?
62. В чем заключается причина аномально высокой подвижности ионов гидроксила и гидроксония? Расположите следующие катио-

ны в порядке убывания их подвижности в водном растворе: K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ . Ответ поясните.

63. Для определения каких физико–химических величин может использоваться метод измерения электропроводности? Что такое кондуктометрическое титрование? Приведите график зависимости удельной электропроводности раствора от объема добавленного титранта при титровании щелочью: а) сильной кислоты, б) смеси сильной и слабой кислот.
64. Какова причина возникновения скачка потенциала на границе металл — раствор и образования двойного электрического слоя? Что такое электрохимический потенциал? Каково основное условие установления равновесия в электрохимической системе?
65. Что называют гальваническим элементом? На каких границах раздела фаз возникают контактный и диффузионный потенциалы? Сформулируйте основные правила записи схем гальванических элементов.
66. Что представляют собой электроды первого и второго рода, окислительно–восстановительные электроды? Приведите примеры и напишите уравнения электродных реакций.
67. Что такое ЭДС гальванического элемента? Чем отличаются правильно и неправильно разомкнутые гальванические цепи? В чем заключается компенсационный метод измерения ЭДС гальванических элементов?
68. Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала и ЭДС гальванического элемента. Как потенциал электрода зависит от активности ионов в растворе? Каким образом можно рассчитать ЭДС гальванического элемента, зная величины потенциалов электродов, из которых он составлен?
69. Какие реакции протекают на катоде и аноде? Как (положительно или отрицательно) заряжен катод в гальваническом элементе и электролизере? Как, зная потенциалы двух электродов, определить, какой из них будет являться анодом в составленном из них гальваническом элементе?
70. Что такое стандартный электродный потенциал? Что такое ряд напряжений металлов и как измеряют указанные в нем электродные потенциалы? Каково устройство стандартного (нормального) водородного электрода? Какая реакция протекает на нем? Как изменяется потенциал водородного электрода при увеличении давления водорода?

71. С какой целью применяются электроды сравнения? Как устроены и к какому типу относятся хлорсеребряный и каломельный электроды? Напишите уравнения электродных реакций и уравнения Нернста для этих электродов.
72. Что такое концентрационный гальванический элемент? Какова причина возникновения ЭДС в таком элементе и чем она определяется? Приведите пример и напишите соответствующее уравнение Нернста для ЭДС этого элемента.
73. Как связана максимальная полезная работа химической реакции с ЭДС гальванического элемента? Как путем измерения ЭДС гальванического элемента определить ΔG и ΔH протекающей в нем химической реакции? Выделяется или поглощается теплота при работе в обратимых условиях гальванического элемента, ЭДС которого увеличивается с повышением температуры?
74. Для определения каких величин может использоваться метод ЭДС? В чем заключается особенность потенциометрического титрования?
75. Какие вопросы рассматривает химическая кинетика? Что называется скоростью химической реакции? Как экспериментально определяется эта величина, в каких единицах выражается? Как изменяется скорость химической реакции и концентрация реагирующих веществ во времени? Ответ проиллюстрируйте.
76. Каков физический смысл константы скорости химической реакции? Какова ее размерность? Можно ли сравнивать константы скорости реакций различных порядков? Зависит ли константа скорости от концентрации реагирующих веществ и температуры?
77. Что называется молекулярностью и порядком химической реакции? В чем их отличие? В каком случае бимолекулярная реакция заведомо является реакцией второго порядка? Приведите примеры реакций различных порядков.
78. Выведите уравнения для расчета константы скорости реакции нулевого и первого порядка. Как зависит период полураспада от начальной концентрации реагирующих веществ для этих реакций? В чем заключается отличительная особенность реакций первого порядка по сравнению с реакциями других порядков?
79. Перечислите основные методы определения порядка реакции. На чем основаны эти методы?
80. Как зависит константа скорости химической реакции от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Что такое темпера-

турный коэффициент скорости химической реакции и как он зависит от температуры?

81. Приведите уравнение Аррениуса. Что такое энергия активации химической реакции, каков физический смысл предэкспоненциального множителя? Какие данные необходимы для экспериментального определения энергии активации?
82. Чем отличаются простые и сложные реакции? В чем заключаются особенности кинетики последовательных, параллельных и обратимых реакций? Напишите уравнения, выражающие зависимости скорости этих реакций от концентраций участвующих в них веществ. Что такое лимитирующая стадия реакции?
83. Каковы особенности кинетики гетерогенных химических процессов? На какие стадии можно условно разделить эти процессы? Что такое диффузионная и кинетическая области протекания гетерогенных химических процессов, какие стадии являются в них лимитирующими?
84. Сформулируйте основные положения теории активных столкновений. Какие молекулы считаются активными? Приведите формулы для расчета числа активных двойных столкновений молекул, участвующих в бимолекулярной реакции. Что такое стерический фактор, каковы причины его введения в формулы для расчета констант скорости реакций?
85. Сформулируйте основные положения теории активированного комплекса. Что называют активированным комплексом? Что такое энтальпия и энтропия активации химической реакции? Чем определяется величина стерического фактора с позиций теории переходного состояния?
86. Что такое катализ и катализатор? Сформулируйте основные законы катализа. В чем заключается механизм действия катализаторов? Как катализатор влияет на величину энергии активации реакции? Можно ли с помощью катализатора сместить положение равновесия химической реакции? Что такое специфичность катализатора?
87. В чем заключаются основные признаки и особенности гомогенного и гетерогенного катализа? Приведите примеры. Какие реакции называются автокаталитическими?
88. Какова роль поверхности катализатора при гетерогенном катализе? Чем отличается физическая адсорбция от химической? Как повышение температуры влияет на количество вещества, адсор-

бированного на поверхности катализатора? В чем заключается суть мультиплетной теории катализа?

89. Что является объектом изучения коллоидной химии? Каковы причины выделения коллоидной химии в самостоятельный раздел физической химии?
90. По каким признакам можно классифицировать дисперсные системы? Что такое степень дисперсности, дисперсность, гетерогенность? Являются ли дисперсные системы термодинамически равновесными? Что называется удельной поверхностью и как она зависит от степени дисперсности?
91. Что называется коллоидной системой? Каковы ее отличительные признаки? Приведите классификацию коллоидных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
92. В чем особенность межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз? Что такое внутреннее давление и поверхностное натяжение? Какова размерность поверхностного натяжения? Как связаны поверхностное натяжение и поверхностная энергия?
93. Чем обусловлены явления смачивания и растекания? Приведите примеры. Что такое краевой угол? В чем причина возникновения и от каких факторов зависит капиллярное давление?
94. Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ) и поверхностно-инактивными (ПИВ)? Как построены молекулы ПАВ? Приведите примеры.
95. Как зависит поверхностное натяжение раствора от концентрации ПАВ? Каким уравнением обычно описывается эта зависимость?
96. Что такое адсорбция? Как влияет на величину адсорбции природа растворителя, природа и пористость адсорбента? Какие поверхности называют гидрофильными и какие — гидрофобными? Приведите примеры.
97. Почему гидрофобные вещества (уголь, графит) лучше адсорбируют молекулы ПАВ из водных растворов, а гидрофильные вещества (силикагель) — из углеводородных растворов?
98. Выведите уравнение изотермы адсорбции Гиббса и проведите его анализ.
99. Сформулируйте основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Как определить константы Γ_{∞} и b ?
100. Как определяют константы уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха? Для каких случаев адсорбции оно применимо?

101. Сформулируйте основные положения теории полимолекулярной адсорбции. В чем заключается ее основное отличие от теории Ленгмюра? Ответ проиллюстрируйте.
102. Каковы особенности адсорбции ионов из растворов на твердых поверхностях? Сформулируйте правила избирательной адсорбции ионов.
103. Перечислите основные пути и методы получения дисперсных коллоидных систем. Какие методы очистки коллоидных систем вы знаете?
104. Какими факторами определяются молекулярно–кинетические свойства коллоидных систем? Что такое диффузия и седиментация? При каких условиях устанавливается седиментационно–диффузионное равновесие?
105. Что происходит при прохождении света через коллоидный раствор? В чем заключается основное различие между оптическими свойствами истинных и коллоидных растворов? Как с помощью нефелометра можно определить концентрацию частиц в коллоидной системе?
106. Какие электрокинетические явления в коллоидных системах вы знаете? При каких условиях направленное движение коллоидных частиц в электрическом поле будет отсутствовать? Что такое электрокинетический потенциал коллоидной частицы?
107. Что такое электроосмос и электрофорез? Могут ли эти явления происходить по отдельности?
108. Что понимают под изоэлектрическим состоянием коллоидной системы? Что такое потенциал оседания? Каким образом влияет концентрация электролитов на величину электрокинетического потенциала коллоидных частиц?
109. Рассмотрите строение мицеллы золя бромида серебра, полученного приливанием а) к 10 мл 0.01н раствора KBr 10 мл 0.001н раствора AgNO_3 , б) к 20 мл 0.001н раствора KBr 10 мл 0.01н раствора AgNO_3 . Какой заряд (положительный или отрицательный) имеют коллоидные частицы в каждом случае?
110. Что такое агрегативная и седиментационная устойчивость коллоидных систем? Как связаны друг с другом агрегативная устойчивость и электрокинетический потенциал коллоидной частицы? Какое строение имеет двойной электрический слой мицеллы?
111. Что такое коагуляция коллоидных систем? Какие факторы влияют на устойчивость коллоидных систем?

112. Какие причины могут вызвать коагуляцию золей? Может ли произойти коагуляция золей при кипячении и в результате длительного диализа? Почему? Приведите примеры.
113. Каковы особенности процесса коагуляции золей электролитами? Что называется порогом коагуляции? Сформулируйте правило Шульце–Гарди. Приведите примеры.
114. Изобразите схематически мицеллу золя, полученного путем приливания к 20 мл 0.01 н раствора AgNO_3 20 мл 0.001 н раствора KI . Рассмотрите качественный состав агрегата, ядра, диффузного слоя. Какие ионы являются потенциалопределяющими и какие — противоионами? Как соотносятся величины порогов коагуляции этого золя, если для его коагуляции использовать растворы KCl , BaCl_2 и K_2SO_4 ?
115. Каким образом происходит изменение толщины двойного электрического слоя при коагуляции золей электролитами? Как можно защитить коллоидную систему от коагуляции? Как зависит величина порога коагуляции от заряда ионов электролитов и от радиусов гидратированных ионов?
116. В чем особенность коагуляции смесью электролитов? Что такое аддитивность, антагонизм и синергизм? В чем заключается явление перезарядки золей?