

А. Цветанова
С. Калчева
М. Мачкова
А. Попова
И. Каназирски

**Практикум
по
физикохимия
и
колоидна химия**

Практикум по физикохимия и колоидна химия

Автори:

Александрина Цветанова

Саша Калчева

Мария Мачкова

Ангелина Попова

Иван Каназирски

Рецензент

проф. дхн Асен Гиргинов

Издава ХТМУ-София

ISBN 954-8954-64-8

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Графични методи във физикохимията

Графично представяне на опитни данни.....	7
Представяне на някои функционални зависимости в линеен вид.....	10
Графично диференциране.....	11
Графично интегриране.....	12
Някои математични формули, използвани в пособието.....	13

2.Химична термодинамика

Първи и втори принцип на термодинамиката.....	17
Топлинна теорема на Нернст.....	20
Термодинамика на многокомпонентни и многофазни системи Химичен потенциал. Парциални моларни термодинамични величини.....	20
Термодинамика на идеални (безкрайно разредени) разтвори. Закон на Раул.....	22
Термодинамика на разредени разтвори с отклонения от закона на Раул.....	23
Термодинамика на реален газ, реални газови и течни смеси.....	24
Термодинамика на многофазни системи.....	24
Приложение на термодинамиката при изучаване на химичните равновесия.....	26

Лабораторни работи

Специфичен топлинен капацитет на твърди тела.....	27
Неутрализационна топлина.....	30
Топлина на разтваряне.....	32
Фазови равновесия в еднокомпонентни системи. Изпарителна топлина.....	37
Равновесие течност/пари на двукомпонентна система. Дестилация на бинарна система.....	40
Построяване на бинодална крива на трикомпонентна система.....	44
Спектрофотометрично определяне на равновесна константа.....	47
Определяне на равновесната константа на процеса естерификация.....	52

3.Електрохимия

Разтвори на електролити. Проводимост. Преносни числа.....57

Лабораторни работи

Електропроводимост на електролитни разтвори.....60

Определяне на преносните числа на
йоните на сярна киселина.....62

Електрохимична термодинамика.....65

Лабораторна работа

Потенциометрично определяне на
дисоциационната константа на слаба киселина.....68

4.Дисперсни системи

Основни понятия.....73

Класификация на колоидните системи.....74

Методи за получаване на колоидни системи.....75

Повърхностни явления.....77

Двоен електричен слой.....85

Мицелна теория за строежа на колоидните системи.....90

Електрокинетични явления.....92

Устойчивост на колоидните системи.....97

Лабораторни работи

Методи за получаване на колоидни разтвори.....101

Микроскопски анализ на дисперсни системи –
емулсии и суспензии.....104

Адсорбция от разтвори върху твърд адсорбент.....108

Повърхностно напрежение.....110

Определяне на адсорбцията и повърхностната
активност на повърхностноактивни вещества
на границата разтвор / въздух.....113

Електрофоретично определяне на електричен
потенциал по метода на подвижната граница.....115

Спектрофотометрично определяне на
праг на коагулация на золи.....118

Определяне вискозитета на
нютоннови и ненютоннови течности.....119

5. Строеж и свойства на молекулите

Молекулни спектри.....123

Лабораторни работи

Инфрачервен спектър на двуатомна молекула.....	129
Изчисляване на термодинамични величини с данни от молекулните спектри.....	133
Молекули в електрично поле.....	136

Лабораторни работи

Моларна рефракция и молекулни размери.....	139
Моларна рефракция и структура.....	141
Изчисляване на адитивни величини.....	143

6. Химична кинетика

Основни понятия - скорост, скоростна константа, порядък.

Кинетичен постулат. Методи за определяне на порядъка и скоростната константа на една химична реакция.....

145

Лабораторни работи

Кинетика на разлагане на водороден пероксид.....	147
Кинетика на йонни реакции.....	150
Кинетика на захарна инверсия.....	155
Изследване на кинетиката на йодиране на ацетон.....	160

ПРЕДГОВОР

Настоящият “Практикум по физикохимия и колоидна химия” е подготвен в съответствие с учебните програми на основните курсове по “Физикохимия” и “Колоидна химия” за студенти, обучавани в Химикотехнологичния и Металургичен Университет за придобиване на образователни степени “Специалист” и “Бакалавър”. При работата върху текста авторите са се ръководили от изискването за прецизност и задълбоченост, като са се съобразявали с нивото на подготовка на студентите и тяхната готовност за възприемане на структурата и логиката на физикохимията. В теоретичните бележки към всяка глава на пособието са описани задачите и основните зависимости, които са обект на изследване във включените лабораторни работи. Предложени са и изводи на някои от най-често използваните уравнения. Представено е подробно и ясно описание на експериментите. Включена е и допълнителна справочна информация. Отделено е специално внимание на методите за графично представяне на опитните резултати.

Учебното пособие е написано от авторски колектив от катедра “Физикохимия” на ХТМУ. Първа глава е написана д-р инж. Иван Каназирски. Съавтори на втора глава са доц. д-р инж. Саша Калчева и гл. ас. д-р инж. Ангелина Попова. Текстът на трета глава е написан от доц. д-р инж. Саша Калчева. Съавтори на четвърта глава са доц. д-р инж. Мария Мачкова, д-р инж. Иван Каназирски и гл. ас. д-р инж. Ангелина Попова. Текстът на пета глава е написан от доц. д-р Александрина Цветанова и доц. д-р инж. Мария Мачкова. Автор на шеста глава е доц. д-р инж. Саша Калчева.

Авторите благодарят на проф. дхн Асен Гиргинов за критичните бележки и препоръки, които допринесоха за подобряване на изложението на материала. Те с готовност ще дискутират всички въпроси, които биха възникнали при ползването на това учебно пособие.

ИЗПОЛЗВАНИ СИМВОЛИ

A_r	относителна атомна маса
A	площ
a_i	активност
B	ротационна константа
C	топлинен капацитет
c_p	моларен топлинен капацитет при постоянно налягане
c_v	моларен топлинен капацитет при постоянен обем
c	моларна концентрация
D	коэффициент на дифузия
D	оптична плътност
E	електродвижещо напрежение
E	енергия, активираща енергия
E_d	енергия на дисоциация
E_e	електронна енергия
E_r	ротационна енергия
E_t	транслационна енергия
E_v	вибрационна енергия
F	енергия на Хелмхолц
f	фугативност
f	степен на свобода
G	електропроводимост
G	енергия на Гибс
g	Галвани потенциал
H	енталпия
I	инерционен момент
I	йонна сила
I	големина на електричен ток
I	интензитет на монохроматичен лъч
j	плътност на тока
j	ротационно квантово число
K	равновесна константа
k	скоростна константа
l	дължина
M_r	относителна молекулна маса
m	маса
m	моалална концентрация
N	брой молекули
n	количество вещество (молове)

n	коэффициент на пречупване на светлината
P	моларна поляризация
p	налягане
p_i	парциално налягане на i -тия компонент
q	сума по състоянията на молекулата
Q	топлина
Q	количество електричество
R	електрическо съпротивление
R_m	молекулна рефракция
r_0	равновесно междудрено разстояние
S	ентропия
T	температура
t	време
t_+, t_-	преносни числа
U	вътрешна енергия
U	електрическо напрежение
u	електрическа подвижност (скорост на движение на йоните, разделена на интензитета на електричното поле)
V	обем
v_B	скорост на реакцията по отношение на компонента В
$v_{\text{еф}}$	электрофоретична скорост
W	работа
x	коэффициент на нехармоничност
x_B	молна част на компонента В в течна фаза
y_B	молна част на компонента В в газова фаза
Z	сума на състоянието
z	коэффициент на свиваемост
α	брой на компонентите
α	степен на дисоциация
α	поляризуемост
β	брой на фази
Γ	повърхностна концентрация, повърхностен излишък
γ	коэффициент на фугативност
γ_i	коэффициент на активност
δ	дебелина на дифузионен слой
ε	диелектрична проницаемост
ε	електроден потенциал
χ	специфична електропроводимост
λ	предекспоненциален фактор
λ	дължина на вълната

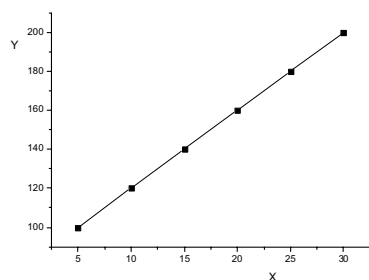
λ_c	еквивалентна електропроводимост
μ	химичен потенциал
μ	редуцирана маса
λ_c	моларна електропроводимост
μ_0	постоянен диполен момент
ν	честота
ν_0	собствена честота на трептене
$\tilde{\nu}$	вълново число
ρ	плътност
ρ	специфично съпротивление
ρ	вискозитет на течна фаза
σ	повърхностно напрежение
ζ	електрокинетичен потенциал

Глава 1

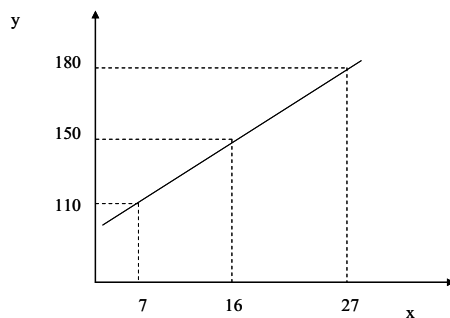
ГРАФИЧНИ МЕТОДИ ВЪВ ФИЗИКОХИМИЯТА

Графично представяне на опитни данни

При провеждането на експериментални измервания се получават данни, които могат да бъдат представени по три начина: аналитичен, табличен и графичен. Аналитичният начин (използват се уравнения, формули) обикновено се прилага при представяне на обобщените резултати от дадено изследване. По табличния начин опитните данни се систематизират в таблици, където се представят числените стойности на измерваните величини със съответните дименсии. Графичният начин, който е най-нагледен, дава възможност да бъде показан характера на изследваната функция. Построява се графика, при което най-често се използва правоъгълна (Декартова) координатна система. По абсцисната ос се нанасят стойностите на аргумента (независимата променлива), а по ординатната ос – съответните стойности на функцията. Необходимо е да се подбере подходящ мащаб по двете координатни оси. Често мащабът по оста x е различен от този по оста y . За да се намери полезният интервал по осите x и y , т.е. интервалът от стойности, който съдържа опитно получените резултати за аргумента и функцията, се постъпва по следния начин. От най-голямата се изважда най-малката стойност на аргумента (съответно на функцията) и получената разлика се разполага по избраната дължина на съответната ос, така че да се получи удобен за работа мащаб. Пример: Най-малката стойност на величината x е 6, а най-голямата е 28. В този случай е добре да се нанесат точки по абсцисата от 5 до 30. При това абсцисата се разграфява на равномерни интервали (5, 10, 15, 20, 25, 30), а не с опитните данни. По същият начин се процедира с оста y . Не е задължително графиката да започва от началото на координатната система ($x = 0$, $y = 0$). Построена по този начин, графиката се „чете“ лесно и не се налагат допълнителни пресмятания, ако се търси стойността на функцията в произволна точка от интервала на аргумента. Пример за правилно (а) и неправилно (б) построена графика е представен на **Фиг. 1**.

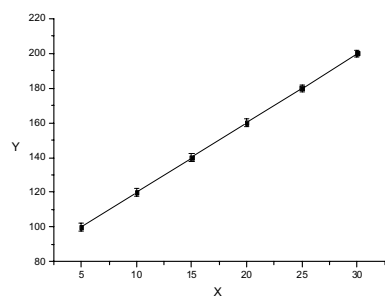


Фиг. 1а

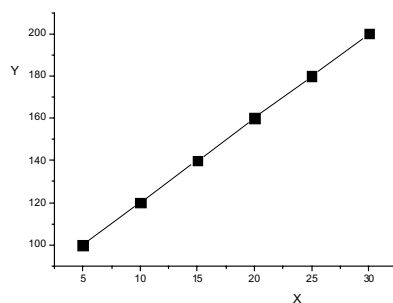


Фиг. 1b

Експерименталните данни се нанасят на графиката с отчетливи знаци ($\bullet$, $\oplus$, $\otimes$, $+$ и др.) През тях се прекарва най-вероятната линия (права или крива). Когато за всяка стойност на аргумента са намерени няколко стойности на функцията, то разликата между максималната и минималната стойност се отразява на графиката със знак (Фиг. 2 а) Ако освен това са определени и съответните разлики в аргумента, експерименталните резултати се представят на графиката с малки правоъгълници, страните на които съответстват на разхожданията в стойностите на двете величини (Фиг. 2 b).

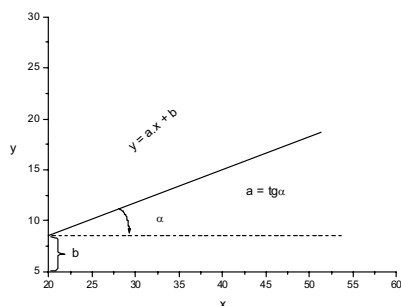


Фиг. 2а

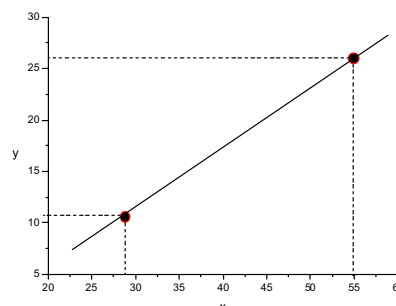


Фиг. 2b

Ако една функция е линейна (права от вида $y = ax + b$), то от графичното ѝ представяне могат да бъдат определени стойностите на константите a и b .



Фиг. 3а



Фиг. 3б

Константата b представлява отреза на правата от оста Оу. Константата a (ъглов коефициент на правата) е числено равна на тангенсът на ъгъла, сключен между положителната посока на абсцисната ос и правата (Фиг. 3а).

Числените стойности на двете константи се определят от графиката. Могат да бъдат разграничени два случая:

В координатната система няма трансляция по оста Ох (вижда се точката $x=0$). Константата b (отрезът на правата) се отчита директно от графиката. За определяне на константата a се избират две точки (1 и 2), достатъчно раздалечени, от правата и се определят техните координати (x_1, y_1) и (x_2, y_2) . Трябва да се отбележи, че при отчитането на стойностите на x и y се взема предвид мащабът на съответната ос. Наклонът на правата (константата a) се изчислява:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

При трансляция по оста Ох (точката $x = 0$ я няма на графиката, **фиг. 3б**) наклонът (константата a) се определя по описания начин (чрез координатите на двете избрани точки). Константата b се изчислява чрез координатите на една от точките (напр. т.1) по уравнението на правата $y_1 = ax_1 + b$: $b = y_1 - ax_1$.

Съществува възможност за едновременното определяне на константите a и b по уравнение на права през две точки:

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}.$$

В това уравнение се заместват координатите на

избраните от графиката две точки, след което то се представя във вида $y = ax + b$. Числото пред x е ъгловият коефициент (a), а свободния член е отрезът (b).

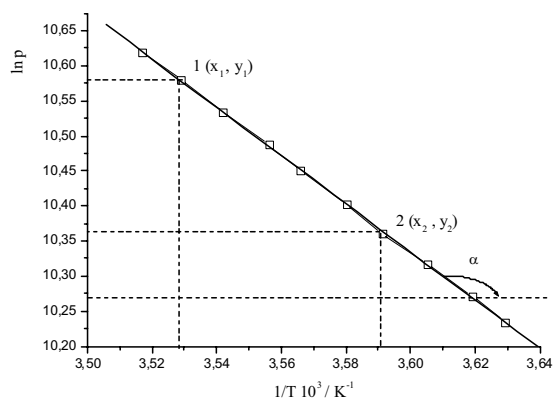
Пример: Определяне на топлина на изпарение. Зависимостта на парното налягане ($\ln p$) като функция на реципрочната температура ($1/T$) се описва с уравнението на Клаузиус-Клайперон (**Фиг. 4**):

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + i$$

Избират се две точки от правата и от техните координати по

описаната процедура се определя наклона на правата $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}$.

Чрез този наклон се определя изпарителната топлина $\Delta H = -R \operatorname{tg} \alpha$.



Фиг. 4 Определяне на топлината на изпарение

Представяне на някои функционални зависимости в линеен вид

Графичният метод може да се използва за определяне на константите и в други функции. За целта тези функции трябва бъдат линеализирани.

Степенна функция ($y = ax^b$). Уравнението се логаритмува: $\ln y = \ln a + b \ln x$. В координатната система се нанасят стойностите на $\ln y$ като функция на $\ln x$ и от получената права се определят наклона на правата (стойността на b) и отреза (стойността на $\ln a$). Такъв тип зависимост е например адсорбционната изотерма на Фройндлих $\Gamma = kp^n$, където Γ е адсорбираното количество газ от твърдото вещество (на единица повърхност), а p е налягането на газа.

Експоненциални функции ($y = ae^{bx}$ и $y = e^{a+bx}$).

Тези уравнения се логаритмуват (т.е. представят се в линеен вид), при което се получават изразите $\ln y = \ln a + bx$ и $\ln y = a + bx$. Природните закони много често се описват с експоненциални функции. В кинетиката зависимостта на скоростната константа (k) на реакцията от температурата (T) се описва с уравнението $k = \lambda e^{-E/RT}$. В този израз (уравнение на Арениус) λ е предекспоненциален множител, R е универсалната газова константа, а E е активиращата енергия. Параметрите λ и E са основни характеристики на една химична реакция и могат лесно да бъдат определени от линеализираната зависимост: $\ln k = \ln \lambda - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$.

Зависимост от вида $y = \frac{x}{(a + bx)}$. В този случай функцията се представя в реципрочен вид и след почленно делене се получава изразът $\frac{1}{y} = b + a \frac{1}{x}$. На графиката се нанасят стойностите на $\frac{1}{y}$ като функция на $\frac{1}{x}$. От получената права се определят отреза (b) и наклона (a). Подобна функционална зависимост е например адсорбционната изотерма на Лангмюир $\Gamma = \frac{ac}{b+c}$, където c е равновесната концентрация на разтвора, Γ – повърхностната концентрация, т.е. количеството адсорбирано количество за единица повърхност (или единица маса), а a и b са константи. След представяне на зависимостта в линеен вид (по описаната процедура) се получава уравнение на права $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \frac{1}{c}$. Ако на графиката се нанесат стойностите на $1/\Gamma$ като функция на $1/c$, могат да бъдат определени отрезът ($1/a$) и наклонът (b/a) на правата.