

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кафедра физической и коллоидной химии

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания
для студентов заочной формы обучения

Кемерово 2007

Составители:

Н.В. Розаленок, ст. преподаватель;
Н.Е. Молдагулова, ассистент, канд. хим. наук;
Е.В. Ульрих, ассистент, канд. техн. наук

*Рассмотрено и утверждено на заседании
кафедры физической и коллоидной химии
Протокол № 8 от 18.06.07*

*Рекомендовано методической комиссией технологического факультета
Протокол № 1 от 05.09.07*

Представлены рекомендации по изучению дисциплины «Физическая и коллоидная химия», варианты и задания контрольных работ, примеры решения задач, рекомендуемая литература.

Предназначены для студентов технологических специальностей заочной формы обучения.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс физической и коллоидной химии для студентов технологических специальностей является учебной дисциплиной, призванной подготовить фундамент для глубокого понимания биохимии и специальных технологических дисциплин.

К важнейшим разделам программы даны краткие рекомендации по изучению дисциплины, вопросы и задачи для контрольных работ.

Прежде чем приступить к изучению материала, необходимо составить календарный план своих занятий в соответствии с учебным графиком, предусмотрев сроки изучения теории по темам программы по учебным пособиям, подготовку контрольных работ и участие в лабораторно-экзаменационной сессии.

При самостоятельном изучении курса физической и коллоидной химии рекомендуется руководствоваться следующим:

1. Прочитать по программе содержание темы. Уяснить объем темы и последовательность излагаемых в ней вопросов.

2. Тщательно проработать по учебнику весь материал, относящийся к данной теме, усвоить теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также разобраться в схемах и графиках.

3. Чтение материала по учебнику должно сопровождаться составлением конспекта, в который нужно заносить формулировки законов, основные уравнения и их выводы, схемы, графики.

4. Если при изучении материала возникнут затруднения, необходимо постараться разрешить их самостоятельно или обратиться письменно за консультацией на кафедру физической и коллоидной химии института.

5. Имея перед собой программу курса, необходимо последовательно изучить по каждой теме те главы из учебников, которые рекомендуются в методических указаниях. Проверить усвоение материала по контрольным вопросам, приведенным в данном пособии к каждому разделу курса.

6. Приступая к решению каждой задачи, целесообразно ознакомиться с рекомендациями по теме и примерами расчетов.

7. При решении задач нужно прежде всего написать формулу с кратким объяснением, затем в общем виде решить уравнение относительно неизвестной величины и после этого подставить числовые значения, принимая во внимание размерность.

8. Необходимо графики вычерчивать на миллиметровой бумаге или на клетчатой бумаге ученической тетради.

Выполняя графики, следует придерживаться правил:

- а) размер графика должен быть не менее чем в половину листа тетради;
- б) на осях координат отмечаются через равные интервалы масштабные единицы; указываются единицы измерений;
- в) масштаб выбирается таким образом, чтобы кривая занимала по возможности все поле чертежа;

г) точки должны четко наноситься на график в соответствии с выбранным масштабом (без нанесения дополнительных линий их координат);

д) точки соединяются плавной кривой таким образом, чтобы большинство из них попали на кривую или были в одинаковой мере отдалены по обе стороны кривой.

9. Номер варианта контрольной работы соответствует двум последним цифрам номера зачетной книжки студента. В контрольных работах должны быть приведены полностью условия задач и текст вопросов.

В конце работы должен быть представлен список использованной литературы, оформленный по существующим правилам; работа подписывается студентом с проставлением даты ее окончания.

ПРОГРАММА КУРСА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

I. Введение

Предмет и содержание курса физической и коллоидной химии. Его основные разделы. Значение физической и коллоидной химии для технологии пищевых производств. Исторические этапы развития физической и коллоидной химии. Методы физической химии: термодинамический, статистический и квантово-механический. Философские основы физической и коллоидной химии.

II. Элементы учения о строении вещества

1. Строение молекулы

Электрические свойства молекул. Поляризация неполярных и полярных молекул в постоянном электрическом поле. Уравнение Клаузиуса-Мосотти, Лоренца-Лорентца и Дебая. Поляризуемость и молярная рефракция. Использование молярной рефракции для определения строения молекул. Диэлектрический нагрев.

2. Молекулярные спектры

Общая характеристика молекулярных спектров. Колебания атомов в молекуле. Электронно-колебательно-вращательные спектры. Спектры комбинационного рассеяния.

3. Межмолекулярные взаимодействия и агрегатные состояния

Межмолекулярное взаимодействие: ориентационное, индукционное и дисперсионное. Водородная связь. Строение жидкости. Структура воды. Тип связи в кристаллических решетках. Энергия ионной кристаллической решетки.

III. Основы химической термодинамики

1. Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия. Энтальпия. Закон Гесса. Теплота процесса при постоянном объеме и при постоянном давлении. Теплоты образования. Вычисление тепловых эффектов. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгоффа).

2. Второе начало термодинамики

Физический смысл, статистическое истолкование и формулировки второго начала термодинамики. Термодинамические обратимые и необратимые процессы. Энтропия. Аналитическое выражение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

Статистическое истолкование энтропии. Микро- и макросостояния системы. Энтропия как мера вероятности. Изменение энтропии в изолированной системе как критерий направления процесса. Постулат Планка. Вычисление абсолютной энтропии.

3. Применение второго начала термодинамики к химическим процессам

Термодинамическое и химическое понимание обратимости процесса. Характеристические функции. Уравнение Гельмгольца-Гиббса. Химический потенциал.

Химическое равновесие. Константа равновесия и способы ее выражения. Константа равновесия гетерогенной реакции. Зависимость изобарно-изотермического потенциала системы от состава. Вывод уравнения изотермы химической реакции. Вывод уравнения изобары и изохоры химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изохоры и изобары как количественное выражение принципа Ле-Шателье. Интегрирование уравнения изобары без учета и с учетом температурной зависимости теплового эффекта.

IV. Фазовые равновесия и учение о растворах

Условия термодинамического равновесия между фазами. Понятия фазы, компонента, степени свободы. Правило фаз Гиббса.

1. Однокомпонентные системы

Связь между теплотой фазового перехода, температурой и давлением. Вывод уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Применение правила фаз к разбору диаграмм состояния однокомпонентных систем. Диаграмма состояния воды.

2. Двухкомпонентные системы

Общая характеристика растворов. Идеальные растворы. Давление пара над растворами. Закон Рауля.

Растворы газов в жидкостях. Влияние давления и температуры на растворимость газов в жидкостях.

Растворы жидкостей в жидкостях. Физико-химический анализ двухкомпонентных систем. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость. Давление пара над идеальными растворами. Неидеальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Первый закон Коновалова. Диаграммы: «давление пара - состав» и «температура кипения - состав». Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова.

Давление пара над системой из взаимно нерастворимых жидкостей. Перегонка с водяным паром.

Равновесие «кристаллы - жидкость». Термический анализ, кривые охлаждения. Диаграммы растворимости двухкомпонентных систем.

3. Трехкомпонентные системы

Графическое выражение состава. Диаграмма плавкости трехкомпонентных систем.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Коэффициент распределения. Экстрагирование.

V. Электрохимия

1. Растворы электролитов

Удельная и молярная электропроводности, зависимость их от концентрации для сильных и слабых электролитов. Предельная молярная электропроводность. Подвижность ионов. Связь между подвижностью и электропроводностью. Закон независимого движения ионов. Практическое использование измерений электропроводности.

Основы электростатической теории сильных электролитов Дебая и Гюккеля. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила.

2. Электродные процессы и электродвижущие силы

Возникновение электродных потенциалов и строение двойного электрического слоя. Уравнение Нернста для электродного потенциала. Термодинамическое вычисление электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.

Классификация электродов. Электроды первого рода, электроды второго рода, редокс-электроды, стеклянный электрод. Стандартные потенциалы, ряд напряжений. Типы гальванических элементов: химические и концентрационные. Окислительно-восстановительные цепи. Практическое использование потенциометрических измерений.

Электролиз. Концентрационная и химическая поляризация. Перенапряжение водорода. Практическое значение перенапряжения водорода.

VI. Химическая кинетика и катализ

Основы формальной кинетики. Скорость реакции. Кинетические уравнения реакций. Константа скорости. Молекулярность и порядок реакции. Причины несовпадения молекулярности и порядка реакции. Реакции нулевого, первого, второго, третьего и дробных порядков, кинетические уравнения для них. Способы определения порядка реакции.

Сложные реакции: обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные. Стадийное протекание реакций и лимитирующая стадия реакции.

Теория активных соударений. Энергия активации. Зависимость скорости реакции от температуры, уравнение Аррениуса. Вычисление энергии активации. Стерический фактор. Механизм мономолекулярных реакций, протекание их по первому и второму порядку.

Фотохимические реакции. Закон эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход. Химическое воздействие излучения высоких энергий.

Цепные реакции. Простые и разветвленные цепи. Возникновение и обрыв цепей. Роль радикалов.

Кинетика гетерогенных процессов. Кинетика растворения и кристаллизации. Кинетика гетерогенных реакций.

Катализ. Общие свойства катализаторов. Специфичность катализаторов. Положительный и отрицательный катализ. Влияние катализаторов на энергию активации.

Гомогенный катализ, механизм. Роль промежуточных продуктов. Автокатализ.

Гетерогенный катализ. Физическая и химическая адсорбция. Структура поверхности катализатора. Стадии гетерогенного катализа. Теория гетерогенного катализа.

Промоторы. Отравление катализаторов. Катализаторы на носителе.

VII. Дисперсные системы и поверхностные явления

1. Поверхностные явления и адсорбция

Поверхностное натяжение как мера свободной энергии поверхности. Свободная поверхностная энергия дисперсных систем и их принципиальная термодинамическая неравномерность.

Поверхностное натяжение растворов. Адсорбция положительно и отрицательно поверхностно-активных веществ, уравнение Гиббса, Шишковского, правило Траубе.

Строение и свойства адсорбционных слоев. Газообразные и конденсированные монослои. Ориентации дифильных молекул на границе между фазами.

Адсорбция на границе раздела «твердое тело - газ». Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции. Теория мономолекулярной адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Связь между уравнениями Гиббса, Ленгмюра и Шишковского. Понятие о капиллярной конденсации. Теория БЭТ.

Адсорбция на границе раздела «твердое тело - жидкость». Гидрофильные и гидрофобные адсорбенты. Молекулярная адсорбция из растворов; влияние природы адсорбента, растворителя и растворенного вещества на адсорбцию. Правило Траубе для адсорбции на твердой поверхности.

Влияние температуры на адсорбцию. Условия растекания жидкостей. Когеция и адгезия. Адсорбционное понижение твердости.

Ионно-обменная адсорбция, ее практическое применение. Катиониты и аниониты. Адсорбция из смеси компонентов. Хроматография.

2. Коллоидное состояние

Основные особенности коллоидного состояния вещества - гетерогенность и большая удельная поверхность. Понятие о термодинамически неравновесных дисперсных системах.

Коллоидная химия как наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Классификация дисперсных систем. Значение коллоидной химии в пищевой промышленности. Коллоидная химия и защита окружающей среды.

3. Двойной ионный слой и электрокинетические явления

Образование двойного ионного слоя путем адсорбции и путем поверхностной диссоциации и строение его. Полный скачок потенциала. Распределение потенциала в двойном электрическом слое и электрокинетический потенциал. Строение мицеллы.

Изменение двойного ионного слоя и электрокинетического потенциала под воздействием электролитов, влияние концентрации, валентности. Перезарядка поверхности многовалентными ионами.

Поведение дисперсных систем в электрическом поле. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос.

4. Получение дисперсных систем и их очистка.

Агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость дисперсных систем. Методы и условия получения дисперсных систем.

Получение дисперсных систем методами физической и химической конденсации.

Получение дисперсных систем дроблением. Механическое дробление. Коллоидные мельницы, дробление ультразвуком в вольтовой дуге. Пептизация как метод получения золей. Способы пептизации. Правило осадка. Самопроизвольное диспергирование.

Ультрафильтрация. Диализ. Электродиализ.

5. Молекулярно-кинетические и оптические свойства

Броуновское движение, его тепловая природа. Средний сдвиг. Диффузия. Связь между средним сдвигом и коэффициентом Лапласа-Перрена. Основы седиментационного анализа. Ультрацентрифугирование.

Рассеяние и поглощение света в коллоидных системах. Формула Релея, ее анализ. Опалесценция. Оптическая плотность и уравнение Ламберта-Бера. Нефелометрия. Определение размеров и формы коллоидных частиц оптическими методами. Ультрамикроскоп.

6. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем

Факторы устойчивости дисперсных систем. Расклинивающее давление, его электростатическая и молекулярная (сольватационная) составляющая.

Основы теории устойчивости и коагуляции. Потенциальные кривые взаимодействия частиц. Потенциальный барьер и его зависимость от толщины двойного электрического слоя.

Концентрационная и нейтрализационная коагуляция. Порог (число) коагуляции. Правила электролитной коагуляции, их трактовка с точки зрения теории устойчивости. Неправильные ряды. Коагуляция смесями электролитов. Антагонизм и сенсбилизация. Гетерокоагуляция. Медленная и быстрая коагуляция. Методы очистки промышленных выбросов.

7. Структурообразование в дисперсных системах

Уравнение Эйнштейна для вязкости коллоидных растворов, условия его применимости. Причины аномальной (структурной) вязкости, влияние на нее различных факторов: концентрации дисперсной фазы, температуры, времени, механических воздействий.

Коагуляционные и кристаллизационные структуры по Ребиндеру. Гели и пасты, их структурно-механические свойства. Тиксотропия и синерезис. Соотношение скоростей разрушения и тиксотропного восстановления. Реологические кривые для аномально вязких жидкостей. Предельные напряжения сдвига. Уравнение Шведова-Бингама.

8. Системы с жидкой дисперсионной средой

Суспензии и их стабилизация. Полидисперсность. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ в водных и органических средах.

Эмульсии, их классификация. Стабилизация эмульсий порошками и молекулярно-растворенными стабилизаторами. Обращение фаз в эмульсии. Высококонцентрированные эмульсии. Разрушение эмульсий. Дезэмульгаторы. Эмульсии в природе и в технике.

Пены, их стабилизация и разрушение.

9. Системы с газообразной дисперсионной средой

Аэрозоли. Получение, свойства и способы разрушения. Взрывы пыли и борьба с ними. Аэрозоли в природе и технике. Порошки, их текучесть, склонность к коагуляции. Физико-химические основы переработки порошков. Значение свойств порошков в мукомольной и пищевой промышленности.

10. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Коллоидные растворы поверхностно-активных веществ - самопроизвольно образующиеся, термодинамически устойчивые системы. Факторы, влияющие на переход мицеллярной формы в молекулярную и обратно. Критическая концентрация мицеллообразования. Виды мицелл в растворе. Стабилизирующее и моющее действие мыл и синтетических поверхностно-активных веществ. Гиброфобизация и гидрофилизация поверхности. Солюбилизация.

VIII. Физико-химические свойства полимеров и их растворов

Строение макромолекул, молекулярная масса и фракционный состав полимеров. Особенности теплового движения молекул полимеров. Внутреннее вращение атомов и звеньев молекул, потенциальный барьер. Гибкость цепей полимеров. Наиболее вероятная форма и конформационная энтропия макромолекул. Эластичность и практичность полимеров. Факторы, определяющие эти свойства. Пластификация. Вулканизация. Агрегатное состояние полимеров. Физическое состояние.

Набухание и растворение высокомолекулярных соединений, термодинамика этих процессов. Степень набухания, кинетика набухания. Давление набухания.

Растворы высокомолекулярных соединений как термодинамически равновесные системы, их самопроизвольное образование. Термодинамическая устойчивость, обратимость. Медленное установление равновесия как следствие больших размеров молекул. Ассоциаты в растворах полимеров, их отличие от

коллоидных частиц. Аномалии при течении. Методы определения молекулярных масс полимеров. Образование студней. Высаливание и коацервация.

Высокомолекулярные электролиты (полиэлектролиты). Изоэлектрическая точка. Ионно-электростатическое взаимодействие макромолекул полиэлектролитов. Промышленное значение растворов и дисперсий полимеров. Защитное действие высокомолекулярных соединений.

Литература

Основная

1. Гельфман, М.И. Химия: учебник для студ. вузов, обуч. по технол. спец. и напр. / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. - СПб.: Лань, 2000. - 480 с.
2. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - М.: Высш. шк., 2001. - 527 с.
3. Гельфман, М.И. Коллоидная химия: учебник для вузов / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. - СПб.: Лань, 2003. - 332 с.
4. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. - Л.: Химия, 1984. - 368 с.
5. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. - М.: АГАР, 2001. - 320 с.

Дополнительная

6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Иван Федоров, 2002. - 239 с.
7. Гельфман, М.И., Холохонова, Л.И., Ковалевич, О.В. Физическая химия: учебное пособие. Ч. I. - Кемерово, 1994. - 148 с.
8. Гельфман М.И., Холохонова Л.И., Ковалевич О.В. Физическая химия: учебное пособие. Ч. II. - Кемерово, 1994. - 148 с.
9. Ковалевич, О.В. Коллоидная химия: конспект лекций. - Кемерово, 1997. - 143 с.
10. Холохонова, Л.И. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. - Кемерово, 1995.
11. Холохонова, Л.И., Кирсанова, Н.В. Адсорбция. - Кемерово, 1998. - 64 с.
12. Розаленок, Н.В. Лабораторный практикум и материалы для самостоятельной работы по курсу физической и коллоидной химии студентов заочной формы обучения. - Кемерово, 1999. - 56 с.

1. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Основы химической термодинамики

Термодинамика базируется на двух основных законах, называемых первым и вторым началом термодинамики. При приложении первого начала термодинамики к химическим процессам особое внимание надо уделить закону Гесса, позволяющему вычислить тепловой эффект реакции. Задача заключается не только в том, чтобы усвоить смысл этого закона, но и в том, чтобы научиться вычислять тепловые эффекты реакции, пользуясь справочными таблицами стандартных теплот образования и стандартных теплот сгорания соединений. Крайне важно знать зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгоффа), позволяющую вычислить тепловой эффект реакции при любой температуре, если известны теплоемкости исходных и конечных веществ.

При изучении второго начала термодинамики необходимо твердо усвоить физический смысл закона, разобрав различные его формулировки. Важно понять физический смысл энтропии. Исходя из основного уравнения второго закона термодинамики надо уметь показать, что в изолированных системах энтропия определяет направление процесса и состояние равновесия, в неизолированных системах при соответствующих условиях направление процесса определяют соответствующие потенциалы: F (при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$), G (при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Для студентов, приступающих к изучению химии, иногда оказывается сложным само понятие химического равновесия. Нужно четко понимать, что химические реакции в реакционной смеси протекают самопроизвольно до тех пор, пока в ней не будет достигнуто химическое равновесие. При изучении данной темы следует обратить внимание на понятие равновесия, равновесного состава системы, константы равновесия химического процесса, научиться выводить закон действующих масс.

Нужно уметь использовать принцип Ле-Шателье для определения влияния на химическое равновесие изменений внешних условий. Следует уметь выводить уравнение изотермы и изобары химической реакции и пользоваться ими для расчета возможности протекания реакции в данных условиях, определения константы равновесия и, следовательно, выхода продукта при различных условиях.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия и определения химической термодинамики. Первое начало термодинамики.
2. Теплоемкость. Влияние температуры на теплоемкость. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.
3. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второе начало термодинамики. Энтропия.
4. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии химического соединения.

5. Изменение энтропии как критерий направления процессов в изолированной системе.
6. Термодинамические потенциалы. Критерии возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах.
7. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Константа равновесия. Уравнение изотермы химической реакции.
8. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары реакции.

Примеры расчетов

Для определения термодинамических параметров химических реакций нужно знать свойства веществ, участвующих в реакции.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ:

$\Delta H_{f,298}^0$ - стандартная теплота образования,

S_{298}^0 - абсолютная энтропия,

C_p^0 - теплоемкость

приведены в справочной литературе*.

Пример 1. Вычисление ΔH_{298}^0 - теплового эффекта реакции.

$2H_2 + CO = CH_3OH_{(газ)}$ при температуре $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(CH_3OH) - \Delta H_{f,298}^0(CO) - 2\Delta H_{f,298}^0(H_2)$$

$$\Delta H_{298}^0 = -201,00 - (-110,53) - 2 \cdot 0 = -90,47 \text{ кДж/моль}$$

Тепловой эффект реакции получился отрицательным, это означает, что в результате данной реакции тепло выделяется, т.е. реакция является экзотермической.

Пример 2. Вычисление ΔS_{298}^0 - изменения энтропии при протекании в системе реакции $2H_2 + CO = CH_3OH_{(газ)}$ при температуре $T = 298 \text{ K}$.

Изменение энтропии в системе при протекании реакции в стандартных условиях (ΔS_{298}^0) есть разность абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0, CH_3OH - S_{298}^0, CO - 2S_{298}^0, O_2$$

$$\Delta S_{298}^0 = (239,76 - 197,55 - 2 \cdot 130,52) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta S_{298}^0 = -218,83 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)} = -0,219 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{K)}$$

ΔS_{298}^0 получилась отрицательной, это означает, что энтропия системы уменьшится, если в ней произойдет данная реакция. Этот результат можно было предвидеть заранее, так как из уравнения реакции видно, что из трех молей газообразных веществ получается 1 моль, что должно привести к уменьшению хаотичности системы.

* В данной работе для расчетов использован: Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - СПб.: Иван Федоров, 2002. - 239 с. [6].

Пример 3. Вычисление ΔG_{298}^0 - стандартного изобарного потенциала химической реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$.

Согласно известным термодинамическим соотношениям

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (1.1.1)$$

т.е. при $T = 298 \text{ K}$ имеем:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0 = [(-90,47 - 298 \cdot (-0,219))] \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -25,21 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 4. Вычисление K^0 - константы равновесия химической реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$.

По уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0. \quad (1.1.2)$$

Следовательно, при $T = 298 \text{ K}$ имеем:

$$\ln K^0 = \frac{-\Delta G_{298}^0}{R \cdot 298} = \frac{25,21}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = 10,18.$$

$$\text{Так как } \ln K^0 = 10,18; K^0 = e^{10,18} = 2,6 \cdot 10^4.$$

Какие выводы можно сделать из полученного численного значения константы равновесия?

$$\frac{(\tilde{P}_{\text{CH}_3\text{OH}})_{\text{РАВН}}}{(\tilde{P}_{\text{CO}})_{\text{РАВН}} \cdot (\tilde{P}_{\text{H}_2})_{\text{РАВН}}^2} = K^0 \quad (1.1.3)$$

Выражение означает, что в условиях равновесия парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Если изменить парциальное давление одного из них, изменятся и парциальные давления всех остальных веществ, но соотношение (1.1.3) между парциальными давлениями веществ, участвующих в реакции, останется строго определенным при данной температуре. Если K - большая величина, то в равновесной смеси продуктов реакции больше, в таком случае говорят, что равновесие сдвинуто в сторону конечных продуктов.

Пример 5. Вычисление ΔH_{398}^0 , ΔS_{398}^0 , ΔG_{398}^0 , K_{398}^0 для реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{Г})}$ при температуре $T = 398 \text{ K}$.

По закону Кирхгоффа:

$$\Delta H_{398}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{398} \Delta \bar{C}_p dT, \quad (1.1.4)$$

где $\Delta H_{298}^0 = -90,47 \text{ кДж/моль}$ (из примера 1).

$$\Delta \bar{C}_p = C_{p,298(\text{CH}_3\text{OH})}^0 - 2C_{p,298(\text{H}_2)}^0 - C_{p,298(\text{CO})}^0 \quad (1.1.5)$$

$$\Delta \bar{C}_p = 43,9 - 2 \cdot 28,83 - 29,15 = -42,91 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = -42,91 \cdot 10^{-3} \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta H_{398} = -90,47 + (-42,91 \cdot 10^{-3}) \cdot (398 - 298) = -94,76 \text{ кДж}/\text{моль}$$

При повышении температуры на 100 °С, по сравнению со стандартными условиями, тепловой эффект уменьшился. Это связано с тем, что сумма теплоемкостей продуктов реакции меньше суммы теплоемкостей исходных веществ, т.е. изменение средней изобарной теплоемкости ($\Delta \bar{C}_p$) меньше нуля.

$$\Delta S_{398} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{398} \frac{\Delta \bar{C}_p}{T} dT \quad (1.1.6)$$

После интегрирования (1.1.6), при условии $\Delta \bar{C}_p = \text{const}$, получаем

$$\Delta S_{398} = \Delta S_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p \frac{398}{298},$$

$$\Delta S_{298}^0 = -0,219 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \text{ (из примера 2),}$$

$$\Delta S_{398}^0 = -0,219 + (-42,91 \cdot 10^{-3}) \ln \frac{398}{298} = -0,231 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$\Delta G_{398}^0 = \Delta H_{398}^0 - 398 \cdot \Delta S_{398}^0,$$

$$\Delta G_{398}^0 = -94,76 - 398(-0,231) = -2,66 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

По уравнению изотермы

$$\Delta G_{398}^0 = -R \cdot 398 \ln K_{398}^0,$$

$$\ln K_{398}^0 = -\frac{\Delta G_{398}^0}{R \cdot 398},$$

$$\ln K_{398}^0 = -\frac{2,66}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 398} = 0,804, \quad K_{398}^0 = e^{0,804} = 2,235,$$

$$K_{298}^0 = 2,6 \cdot 10^4 \text{ (из примера 3).}$$

Таким образом, с ростом температуры константа равновесия уменьшилась, т.е. выход продуктов реакции уменьшился. Это произошло потому, что реакция экзотермическая, что соответствует принципу Ле-Шателье.

Пример 6. Определение направления процесса в газовой смеси, которая состоит из газообразных H_2 , CO и CH_3OH и в которой протекает реакция $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\Gamma)}$, при $T = 298 \text{ К}$.

Направление процесса определяют по изменению изобарно-изотермического потенциала системы (ΔG), который вычисляют по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\tilde{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\tilde{P}_{\text{H}_2}^2 \cdot \tilde{P}_{\text{CO}}}, \quad (1.1.7)$$

где $\tilde{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}$, \tilde{P}_{H_2} , \tilde{P}_{CO} - относительные парциальные давления газов в исходной смеси.

Например:

1. Если в исходной смеси $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,3$ атм, $P_{\text{H}_2} = 1,7$ атм, $P_{\text{CO}} = 0,3$ атм, то относительные парциальные давления газов $\tilde{P}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P^0} = \frac{1,3 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 1,3$, $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 1,7$, $\tilde{P}_{\text{CO}} = 0,3$, тогда при $T = 298$ К

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + R \cdot 298 \cdot \ln \frac{1,3}{1,7^2 \cdot 0,3} = \left(-25,21 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln \frac{1,3}{1,7^2 \cdot 0,3} \right) = -24,21 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta G < 0$, следовательно, в этом случае процесс пойдет в прямом направлении: из H_2 и CO будет образовываться CH_3OH .

2. Если в исходной смеси $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10,3$ атм, $P_{\text{H}_2} = 0,007$ атм, $P_{\text{CO}} = 0,003$ атм ($\tilde{P}_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P^0} = \frac{10,3 \text{ атм}}{1 \text{ атм}} = 1,3$, $\tilde{P}_{\text{H}_2} = 0,007$, $\tilde{P}_{\text{CO}} = 0,003$), то при $T = 298$ К

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + R \cdot 298 \cdot \ln \frac{10,3}{0,007^2 \cdot 0,003},$$

$$\Delta G = \left(-25,21 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln \frac{10,3}{0,007^2 \cdot 0,003} \right) = 19,53 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta G > 0$, следовательно, в такой смеси процесс в прямом направлении не осуществим, но возможен в обратном направлении: CH_3OH будет разлагаться на H_2 и CO .

3. Если в исходной смеси $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 9,81$ атм, $P_{\text{H}_2} = 0,07$ атм, $P_{\text{CO}} = 0,077$ атм, то при $T = 298$ К

$$\Delta G = \left(\Delta G_{298}^0 + R \cdot 298 \cdot \ln \frac{9,81}{0,07^2 \cdot 0,077} \right) \text{ кДж/моль} = 0.$$

$\Delta G = 0$, следовательно, такая смесь находится в равновесии.

Пример 7. Определение константы равновесия при заданной температуре по уравнению изобары химической реакции.

Константу равновесия химической реакции при заданной температуре $T_3 = K_{T_3}^0$ можно определить по уравнению изобары химической реакции:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (1.1.8)$$

где ΔH - тепловой эффект реакции в заданном интервале температур.

Отсюда легко получить выражение

$$\ln \frac{K_{T_2}^0}{K_{T_1}^0} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (1.1.9)$$

позволяющее произвести соответствующие расчеты. Например, константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ при $T_1 = 500 \text{ K}$ равна $K_{500}^0 = 4,57 \cdot 10^{-3}$, а при $T_2 = 540 \text{ K}$ равна $K_{540}^0 = 8,02 \cdot 10^{-4}$. Чтобы определить константу равновесия при $T_3 = 520 \text{ K}$, воспользуемся соотношением (1.1.9) и рассчитаем сначала ΔH , а потом K_{520}^0 .

$$\ln \frac{8,02 \cdot 10^{-4}}{4,57 \cdot 10^{-3}} = \frac{\Delta H}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{540} \right)$$

$$\Delta H = -97,61 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln \frac{K_{520}^0}{K_{500}^0} = \frac{-97,61}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{520} \right)$$

$$\ln K_{520}^0 = \ln 4,57 \cdot 10^{-3} - \frac{-97,61}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{520} \right)$$

$$\ln K_{520}^0 = -6,29; K_{520}^0 = 1,85 \cdot 10^{-3}$$

1.2. Химическая кинетика и катализ

Этот раздел физической химии посвящен изучению скоростей химической реакции. В первую очередь необходимо твердо усвоить основные понятия кинетики: скорость реакции, константу скорости, порядок реакции и научиться пользоваться аппаратом формальной кинетики для решения практических задач.

Затем можно перейти к изучению теорий химической кинетики. Яснее понять влияние различных факторов на константу скорости и скорость реакции поможет изучение теории активных столкновений.

Следует иметь представление о кинетике цепных и фотохимических реакций.

Нужно обратить внимание на сложность гетерогенных реакций, состоящих из нескольких стадий. Стадия, протекающая медленнее, определяет механизм и скорость гетерогенной реакции.

Серьезное внимание должно быть уделено вопросам катализа, теориям каталитических процессов, значению катализа в промышленной практике.

Контрольные вопросы

9. Кинетический критерий реакционной способности химической системы. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
10. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Порядок реакции. Константа скорости. Односторонние реакции 1-го и 2-го порядка.
11. Методы определения порядка реакции.
12. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса.
13. Теория активных столкновений.

14. Цепные реакции.
15. Фотохимические реакции.
16. Общие понятия и закономерности катализа.
17. Гомогенно-каталитические реакции. Кислотно-основной катализ. Катализ комплексными соединениями.
18. Ферментативный катализ.
19. Гетерогенно-каталитические реакции. Роль адсорбции в гетерогенном катализе.

Примеры расчетов

Пример 1. Известно, что реакция разложения N_2O_5 протекает как реакция первого порядка. При $T = 300$ К константа скорости $K = 0,002$ мин⁻¹. Сколько процентов N_2O_5 разложится за 2 часа?

Чтобы получить уравнение, описывающее зависимость исходного вещества от времени, нужно:

1. Записать кинетическое уравнение: так как, по условию, данная реакция протекает как реакция 1-го порядка, то кинетическое уравнение, согласно основному постулату химической кинетики, следует записать так:

$$v = kC_{N_2O_5}^1 \quad \text{или} \quad -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (1.2.1)$$

2. Решить простейшее дифференциальное уравнение (1.2.1) относительно C :

$$\frac{dC}{C} = -kdt,$$

$$\int \frac{dC}{C} = -\int kdt + const.$$

3. Найти константу интегрирования.

В начальный момент времени $t = 0$, концентрация исходного вещества $C = C_0$, поэтому

$$\ln C_0 = -k \cdot 0 + const.$$

Тогда окончательный результат:

$$\ln C = \ln C_0 - kt.$$

Подставляя в это уравнение численные значения k , t и C_0 , можно вычислить C - концентрацию исходных веществ в заданный момент времени.

Примем $C_0 = 100$ %, тогда $C = (100 - x)$ %, где x - искомая величина, показывающая, сколько процентов разложится за время $t = 120$ мин.

После подстановки численных значений имеем:

$$\ln(100 - x) = \ln 100 - 0,002 \cdot 120, \text{ откуда } x = 21,38 \%$$

При подстановке численных значений следует обратить внимание на размерность величин k и t . Способ выражения концентрации не влияет на значение константы скорости 1-го порядка, поэтому C и C_0 могут быть выражены в любых одинаковых единицах.

Пример 2. Известно, что реакция омыления эфира $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ протекает как реакция 2-го порядка. При $T = 298 \text{ K}$ константа скорости $k = 5,4 \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{мин})$. Исходные концентрации щелочи и эфира (C_0) составляют $0,02 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин?

Чтобы получить уравнение, описывающее зависимость концентрации исходных веществ от времени, нужно:

1. Записать кинетическое уравнение: так как, по условию, данная реакция протекает как реакция второго порядка, то кинетическое уравнение следует записать так:

$$v = kC_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

или при условии, что исходные концентрации эфира и щелочи одинаковы,

$$v = kC^2 \text{ или } -\frac{dC}{dt} = kC^2.$$

2. Решить дифференциальное уравнение относительно C :

$$-\frac{dC}{C^2} = k dt,$$

$$-\int \frac{dC}{C^2} = \int k dt + \text{const},$$

$$\frac{1}{C} = kt + \text{const}.$$

3. Найти константу интегрирования.

Учитывая, что при $t = 0, C = C_0$, получится

$$\frac{1}{C_0} = k \cdot 0 + \text{const}.$$

Тогда окончательный результат:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k t.$$

Подставляя в это уравнение численные значения k , t и C_0 , можно определить C - концентрацию исходных веществ в любой момент времени.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{0,02} + 5,4 \cdot 10, \text{ откуда } C = 0,0096 \text{ кмоль/м}^3.$$

При подстановке численных значений следует обращать внимание на размерность величин k , t , C_0 .

Так как через 10 мин после начала реакции концентрация эфира стала равной $0,0096 \text{ кмоль/м}^3$, а исходная концентрация составляла $0,02 \text{ кмоль/м}^3$, то уменьшение концентрации равно $0,02 - 0,0096 = 0,0104 \text{ кмоль/м}^3$, что составляет $\frac{0,0104}{0,02} 100 \% = 52 \%$ от исходного количества, т.е. за 10 мин прореагировало 52 % эфира.

Пример 3. Из справочной литературы известно, что кинетические параметры реакции $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ составляют: $A = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 218,0 \text{ кДж/моль}$. Определить константу скорости реакции при температуре $T = 600 \text{ К}$.

Зависимость константы скорости от температуры в области не слишком низких и не слишком высоких температур подчиняется уравнению Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a - энергия активации реакции;

A - предэкспоненциальный множитель, определяемый природой реагентов и среды.

Подставляя численные значения в уравнение Аррениуса, получаем:

$$k = 7,2 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{218000}{8,31 \cdot 600}} = 7,39 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}.$$

Пример 4. Для реакции разложения H_2O_2 константа скорости при температуре $280 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$, а при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ она составляет $3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$. Определить энергию активации и константу скорости реакции при температуре $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

В тех случаях, когда необходимо пересчитать константу скорости реакции от одной температуры к другой, удобно пользоваться логарифмической формой уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad \text{или} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Из последнего уравнения получаем:

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Подставляя численные значения: $T_1 = 553 \text{ К}$, $k_1 = 7,96 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$; $T_2 = 573 \text{ К}$, $k_2 = 3,26 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$, получаем:

$$E_a = \frac{8,31 \cdot 573 \cdot 553}{573 - 553} \ln \frac{3,26 \cdot 10^{-6}}{7,96 \cdot 10^{-7}} = 185602 \text{ Дж/моль} = 185,6 \text{ кДж/моль}.$$

Константу скорости реакции при температуре $290 \text{ }^\circ\text{С}$ (563 К) определяем по уравнению:

$$\ln k_3 = \frac{E_a (T_3 - T_1)}{R \cdot T_3 \cdot T_1} + \ln k_1,$$

$$\ln k_3 = \frac{185602(563 - 553)}{8,31 \cdot 563 \cdot 553} + \ln 7,96 \cdot 10^{-7} = -13,3263,$$

откуда $k_3 = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$.

1.3. Фазовые равновесия и учение о растворах

Для рассмотрения равновесий в гетерогенных системах необходимо прежде всего изучить правило фаз Гиббса. Чтобы правильно пользоваться правилом фаз, необходимо четко уяснить, что такое фаза, компонент, число степеней свободы.

Переходя к однокомпонентным системам, следует изучить уравнение Клаузиуса-Клапейрона и рассмотреть его применение к конкретным равновесным системам, состоящим из разных фаз.

Изучение двухкомпонентных систем нужно начать с учения о растворах, в котором рассматриваются сущность процесса растворения, состояние вещества в растворах, свойства разбавленных растворов.

Необходимо четко уяснить следующие способы выражения состава растворов:

1. **Массовая доля** растворенного вещества А - $\omega(A)$ - отношение массы вещества А к общей массе раствора (выражается в долях от единицы или процентах).
2. **Молярная концентрация** вещества А - $C(A)$ - отношение количества* А, содержащегося в растворе к объему раствора (выражается в моль/дм³ или кмоль/м³).
3. **Моляльность раствора** $B(A)$ - отношение количества растворенного вещества к массе растворителя (выражается в моль/кг).
4. **Молярная доля** компонента А - $\chi(A)$ - отношение количества молей вещества А к общему количеству молей всех веществ в растворе.
Если система состоит из двух компонентов А и В:

$$\chi(A) = \frac{v_A}{v_A + v_D}, \quad \chi(B) = \frac{v_B}{v_A + v_D},$$

$$\chi(A) + \chi(B) = 1,$$

где v_A и v_B - количество молей компонентов А и В.

5. **Титр раствора** T - масса вещества А, содержащегося в 1 см³ раствора (г/см³).

Для успешного решения задачи необходимо четко представлять сущность каждого способа выражения состава, и нет необходимости в использовании готовых формул.

Большое значение в теории растворов имеет закон Рауля. Анализируя его, можно убедиться в том, что относительное понижение давления пара над раствором нелетучего вещества не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только молярной долей его в растворе. Важным следствием этого является повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, по сравнению с чистым растворителем. На этом следствии основаны эбулиоскопический и криоскопический методы определения молярной массы растворенного нелетучего вещества.

Важным свойством разбавленных растворов является осмос. Приступая к решению задачи, необходимо ознакомиться по учебнику с понятиями «осмос» и «осмотическое давление», уравнением Вант-Гоффа: $\pi = cRT$.

При изучении равновесий в гетерогенных двухкомпонентных системах необходимо научиться строить и анализировать диаграммы «состав - свойство» бинарных жидких смесей, диаграммы плавкости и простейшие диаграммы трехкомпонентных систем. На каждой из диаграмм для любой точки (она называется фигуративной) нужно уметь определить число компонентов, фаз и

* В соответствии с международной системой СИ количество вещества выражается в молях (а не граммах).

степеней свободы, состав фаз и массовое соотношение, температуры начала и окончания плавления, кристаллизации, кипения и конденсации.

Необходимо разобраться в принципах физико-химического метода анализа, который создан академиком Н.С. Курнаковым и на котором основано построение диаграмм состояния.

Контрольные вопросы

20. Правило фаз Гиббса. Чему равно максимальное число степеней свободы в однокомпонентных, двухкомпонентных и трехкомпонентных системах?
21. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Как с помощью этого уравнения рассчитать теплоту фазового перехода?
22. Построение и анализ диаграммы состояния воды.
23. Какая система называется раствором?
24. Какие вы знаете способы выражения состава растворов? Что означает молярная концентрация растворенного вещества, его массовая доля, молярная доля, моляльность раствора, его титр?
25. Какой пар называется насыщенным? Как зависит давление насыщенного пара от температуры?
26. Как зависит давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества от состава раствора?
27. Чем объяснить, что температура кипения раствора выше, чем температура кипения растворителя?
28. В чем заключается эбулиоскопический метод определения молярной массы?
29. В чем сущность метода криоскопии?
30. Какое явление называется осмосом, в чем состоит его значение? Что называется осмотическим давлением, как его рассчитать?
31. Как применить закономерности, выведенные для растворов неэлектролитов, к растворам веществ, распадающихся на ионы? В чем сущность изотонического коэффициента Вант-Гоффа?
32. Как зависит давление пара над смесью двух летучих жидкостей от состава смеси. Какие вы знаете отклонения от закона Рауля?
33. В чем заключается первый закон Коновалова? Иллюстрация сущности этого закона с помощью соответствующих диаграмм.
34. Второй закон Коновалова. Какая смесь называется азеотропной?
35. В чем сущность процесса перегонки? Каковы особенности разделения систем, в которых образуются азеотропные смеси?
36. На чем основан термический анализ? Как на его основе построить диаграмму состояния? Что называется эвтектической смесью?

Примеры расчетов

Пример 1. Удельная теплота испарения этанола $\Delta H_{\text{исп}} = 887,644 \cdot 10^3$ Дж/кг. Давление насыщенного пара при $T_1 = 343$ К равно $0,721 \cdot 10^5$ Па. Вычислить давление пара при $T_2 = 353$ К.

Принимая в этом интервале температур величину $\Delta H_{\text{исп}}$ постоянной, находим величину P_2 по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right).$$

Так как величина R относится к одному киломолю вещества, теплоту испарения также следует брать из расчета на 1 киломоль. Масса 1 киломоля этанола 46 кг, поэтому $\Delta H_{\text{исп}} = 887,644 \cdot 10^3 \cdot 46$ Дж/кмоль. Тогда

$$\ln P_2 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) + \ln P_1 = \frac{887,644 \cdot 10^3 \cdot 46 (353 - 343)}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 343 \cdot 353} + \ln 0,721 \cdot 10^5 = 4,8755;$$

$$P_2 = 0,7509 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 2. Молярная концентрация карбоната натрия $1,54$ моль/дм³. Плотность раствора $1,15$ г/см³. Определить моляльность раствора.

В 1 дм³ раствора, масса которого $1,150$ кг, содержится $106 \cdot 1,54 = 163,24$ г = $0,163$ кг.

Масса растворителя (воды) $1,150 - 0,163 = 0,987$ кг.

Моляльность раствора $b = 1,54 / 0,987 = 1,56$ моль/кг.

Пример 3. Молярная доля хлорида калия в водном растворе равна $0,1$. Найти моляльность раствора и массовую долю соли.

В растворе присутствуют два компонента, следовательно, молярная доля воды равна $1 - 0,1 = 0,9$.

$M(\text{KCl}) = 74,5$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль

$0,1$ моль KCl содержится в $(18 \cdot 0,9)$ г воды

b моль KCl содержится в 1000 г воды

$b = 6,17$ моль/кг

$(74,5 \cdot 0,1)$ г KCl содержится в $(74,5 \cdot 0,1 + 18 \cdot 0,9)$ г раствора

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{74,5 \cdot 0,1 \cdot 100}{74,5 \cdot 0,1 + 18 \cdot 0,9} = 31,5 \%$$

Пример 4. Массовая доля серной кислоты в водном растворе 98% . Плотность раствора $1,84$ кг/дм³. Рассчитать молярную концентрацию H_2SO_4 в растворе.

1 дм³ такого раствора имеет массу $1,84$ кг и содержит $1,803$ кг H_2SO_4 .

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль

$$C = \frac{1,803 \cdot 1000}{98} = 18,4 \text{ моль/дм}^3$$

Пример 5. Вычислить температуру кипения раствора, содержащего 3,42 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 50 г воды. Эбулиоскопическая постоянная воды 0,52 К·кг/моль.

Моляльность раствора определяется по формуле:

$$b = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}, \quad (1.3.1)$$

где m_1 - масса растворенного вещества, г;

M - его молярная масса, г/моль;

m_2 - масса растворителя, г.

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ г/моль}; T_{\text{кип}}^{\circ} = 273,15 + 100 = 373,15 \text{ К}$$

$$b = \frac{3,42 \cdot 1000}{342 \cdot 50} = 0,2 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 0,2 = 0,104 \text{ К}$$

$$T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^{\circ} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,15 + 0,104 = 373,254 \text{ К}$$

Пример 6. Раствор, содержащий 0,3363 г камфоры в 45,825 г бензола, замерзает при 278,404 К. Определить молярную массу камфоры, если температура замерзания чистого бензола 278,650 К, а криоскопическая постоянная бензола равна 5,12 К·кг/моль.

$$\Delta T_3 = 278,650 - 278,404 = 0,246 \text{ К}$$

$$\text{Рассчитываем моляльность раствора } b = \frac{\Delta T_3}{K} = \frac{0,246}{5,12} = 0,048 \text{ моль/кг.}$$

Исходя из определения моляльности

$$b = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}; M = \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot b} = \frac{0,3363 \cdot 1000}{45,825 \cdot 0,048} = 152,8 \text{ г/моль.}$$

Пример 7. Чему равно осмотическое давление водного раствора глюкозы при 300 К. Массовая доля глюкозы - 3 %, плотность раствора - 1 г/см³.

Находим молярную концентрацию глюкозы. В 1 дм³ раствора, масса которого 1000 г, содержится $1000 \cdot 0,03 = 30$ г глюкозы.

$$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$C = 30 / 180 = 0,166 \text{ моль/дм}^3$$

Осмотическое давление

$$\pi = CRT = 0,166 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 300 = 4,14 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$$

Пример 8. На рис. 1 изображена диаграмма состояния системы «вода - уксусная кислота». При какой температуре закипит смесь, молярная доля уксусной кислоты в которой равна 0,8. Каков состав первого пузырька пара?

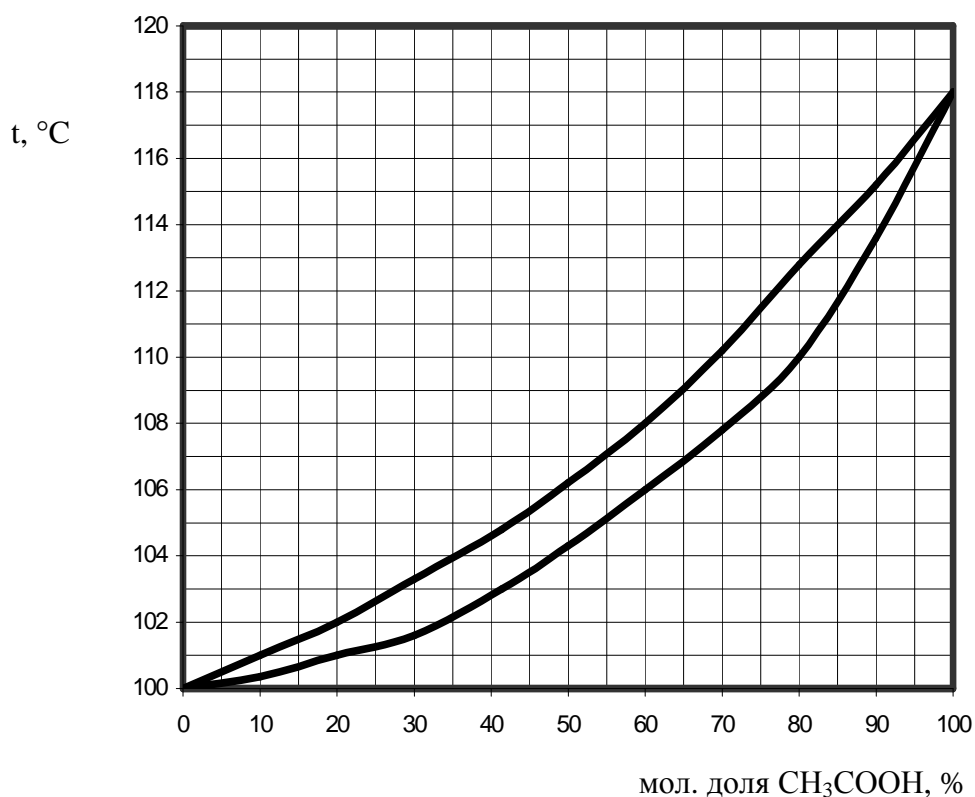


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$

Точки, лежащие на нижней кривой, показывают температуру начала кипения смеси. Точки, лежащие на верхней кривой, показывают состав пара, равновесного с кипящей жидкостью при данной температуре.

Следовательно, жидкость заданного состава закипит при температуре 110°C . Молярная доля уксусной кислоты в первом пузырьке пара составляет 0,7.

Пример 9. На рис. 2 изображена диаграмма состояния системы «этанол - четыреххлористый углерод». При какой температуре закончит кипеть смесь, в которой молярная доля CCl_4 равна 0,2? Каков состав последней капли жидкости?

В конце кипения система почти полностью превратилась в пар, следовательно, в паре молярная доля CCl_4 должна равняться 0,2. Так как состав пара показывают точки, лежащие на верхней кривой, температура, при которой смесь закончит кипеть, 74°C . В последней капле жидкости молярная доля CCl_4 составляет 0,05, так как состав жидкости, находящейся в равновесии с паром при данной температуре, определяют точки, лежащие на нижней кривой.

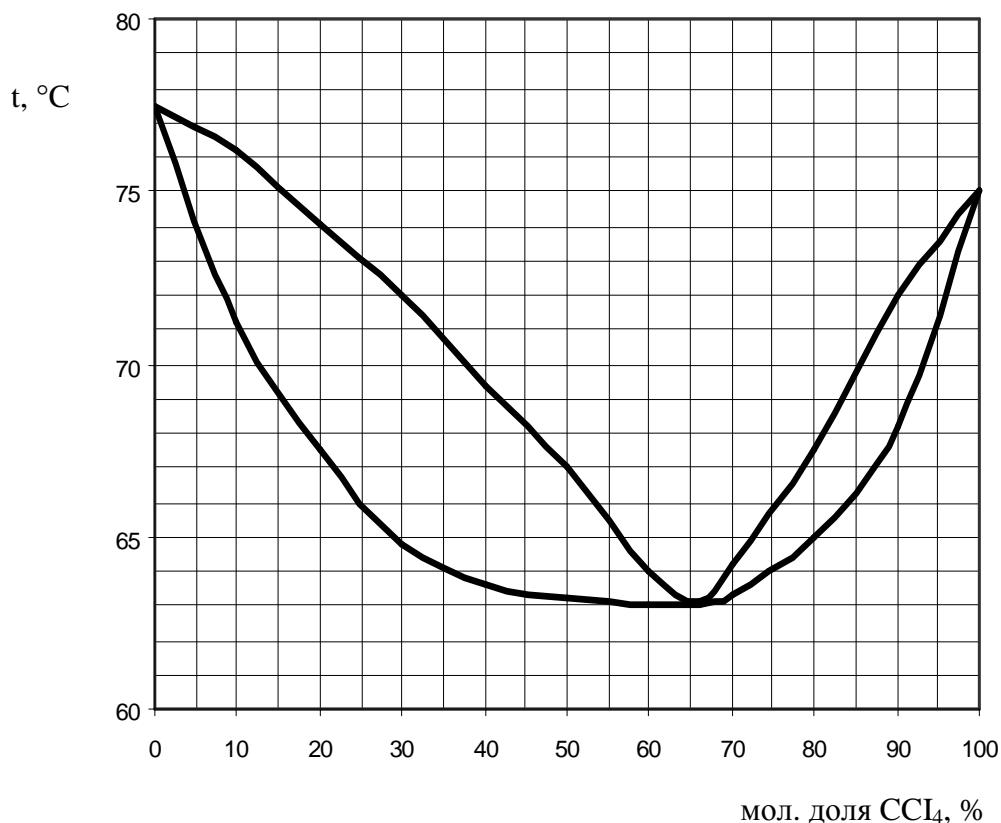


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $C_2H_5OH-CCl_4$

Пример 10. Образуют ли компоненты систем, диаграммы которых изображены на рис. 1 и рис. 2, азеотропные смеси?

На диаграмме рис. 1 верхняя и нижняя кривые не соприкасаются, следовательно, вода и уксусная кислота азеотропную смесь не образуют.

На диаграмме рис. 2 верхняя и нижняя кривые соприкасаются. Следовательно, в этой системе образуется азеотропная смесь. Молярная доля CCl_4 в этой смеси равна 0,65, а ее температура кипения $63,2\text{ }^\circ C$.

Пример 11. Раствор, содержащий 460 г C_2H_5OH и 662 г CCl_4 , нагрет до $t = 67,5\text{ }^\circ C$.

Определить число равновесных фаз и их состав. Сколько степеней свободы имеет система? Диаграмма состояния приведена на рис. 2.

Прежде всего, нужно найти на диаграмме фигуративную точку, которая описывает систему заданного состава при данной температуре.

В условии задачи даны массы компонентов раствора. На оси абсцисс диаграммы отложены молярные доли компонентов. Для того чтобы найти фигуративную точку, необходимо выразить состав раствора в молярных долях.

Число молей $C_2H_5OH = 460 / 46 = 10$, а число молей $CCl_4 = 668 / 154 = 4,3$.

$$\chi(C_2H_5OH) = \frac{10}{10 + 4,3} = 0,7$$

$$\chi(\text{CCl}_4) = \frac{4,3}{10 + 4,3} = 0,3$$

Итак, состав системы: CCl_4 - 30 % (молярных), а $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 70 %.

Фигуративная точка на диаграмме находится между кривыми.

Если бы фигуративная точка лежала над верхней кривой, это означало бы, что система состоит из одной, газообразной фазы, состав которой соответствует заданному составу системы.

В обоих случаях по правилу фаз Гиббса: $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

В рассматриваемом примере система состоит из двух равновесных фаз: жидкой и газообразной. Чтобы определить состав каждой фазы, следует через фигуративную точку провести горизонтальную прямую до пересечения с обеими кривыми. Точка пересечения с нижней кривой соответствует составу жидкой фазы, а точка пересечения с верхней кривой - составу парообразной фазы. Из диаграммы видно, что состав жидкой фазы: 20 % (молярных) - CCl_4 и 80 % (молярных) - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Состав пара: 47 % (молярных) - CCl_4 и 53 % (молярных) - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. По правилу фаз число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

1.4. Электрохимия

При изучении растворов электролитов необходимо четко уяснить, что все электролиты подразделяются на сильные и слабые. Свойства растворов слабых электролитов описываются теорией электролитической диссоциации Аррениуса. Следует обратить внимание на основные положения этой теории. Выяснить, почему она не может быть применима к растворам сильных электролитов. Проанализировать закон разведения Оствальда, выяснить, что можно рассчитать на его основе.

Свойства растворов сильных электролитов описываются электростатической теорией Дебая-Гюккеля. Необходимо сформулировать основные положения этой теории, дать определения таким понятиям, как «ионная атмосфера», «активность электролита», «коэффициент активности», «ионная сила раствора». Проанализировать предельный закон Дебая-Гюккеля ($\lg \gamma_{\pm} = A |Z_1 \cdot Z_2| \sqrt{I}$), рамки его применимости.

Для количественной характеристики способности растворов электролитов проводить электрический ток используются удельная, молярная и эквивалентная электрические проводимости. Нужно уяснить, чем они отличаются между собой. Объяснить характер зависимости этих величин от концентрации и температуры для сильных и слабых электролитов.

Следует обратить внимание на область применения кондуктометрии.

При изучении гальванических элементов необходимо обратить внимание на пути образования и строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе «раствор - металл», сущность электродного потенциала, факторы, влияющие на его величину. Усвоить, что зависимость электродного потенциала от концентрации ионов в растворе дает уравнение Нернста. Запомнить, что значения

стандартных электродных потенциалов электродов приводятся в справочниках. Уяснить принятую классификацию электродов (первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные, ионообменные электроды), четко представлять, чем они отличаются друг от друга, как рассчитать их электродный потенциал по уравнению Нернста. Научиться применять уравнение Нернста для расчета ЭДС различных типов гальванических цепей: химических и концентрационных. Помнить, что в химическом гальваническом элементе электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, а в концентрационном за счет выравнивания концентраций ионов.

Следует обратить внимание на область практического применения потенциометрии.

Контрольные вопросы

37. Типы проводников электричества. Механизмы их электрической проводимости. Сильные и слабые электролиты.
38. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разведения Оствальда, его анализ.
39. Основные положения электростатической теории Дебая-Гюккеля. Предельный закон Дебая-Гюккеля.
40. Удельная электрическая проводимость, ее зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.
41. Молярная электрическая проводимость, ее зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.
42. Связь удельной и молярной электрических проводимостей.
43. Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении. Закон независимого движения ионов (Кольрауша).
44. Кондуктометрия. Практическое применение кондуктометрических измерений.
45. Пути образования ДЭС на границе «раствор - металл». Строение ДЭС.
46. Электродный потенциал отдельного электрода, расчет его по уравнению Нернста.
47. Стандартный электродный потенциал электрода, ряд напряжений, нормальный водородный электрод.
48. Электроды первого рода. Вычисление их электродных потенциалов по уравнению Нернста.
49. Электроды второго рода. Вычисление их электродных потенциалов по уравнению Нернста.
50. Окислительно-восстановительные электроды. Вычисление их электродных потенциалов по уравнению Нернста.
51. Гальванический элемент. Классификация гальванических элементов.
52. Элемент Якоби-Даниэля. Расчет ЭДС этого элемента по уравнению Нернста. Уравнение реакции, протекающей при работе этого элемента.
53. Потенциометрия. Определение рН раствора потенциометрически методом.

54. Коррозия химическая, электрохимическая.
 55. Сущность электролиза. Количественные законы электролиза.
 56. Аккумуляторы кислотные, основные.

Примеры расчетов

Пример 1. Удельная электрическая проводимость (κ) раствора NH_4OH концентрация $0,0109 \text{ кмоль/м}^3$ равна $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить молярную электрическую проводимость (λ) этого раствора.

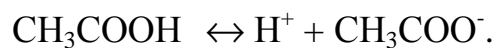
Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой по уравнению:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}.$$

$$\text{Отсюда } \lambda = \frac{1,22 \cdot 10^{-2}}{0,0109} = 1,119 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Пример 2. В растворе CH_3COOH , концентрация (C) которого равна $0,0102 \text{ кмоль/м}^3$, молярная электрическая проводимость (λ) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $4,815 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Определить степень диссоциации CH_3COOH и pH раствора при этой концентрации.

CH_3COOH диссоциирует по уравнению:



$$\alpha = \frac{\text{количество молекул распавшегося на ионы вещества}}{\text{общее количество молекул растворенного вещества}}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}; \text{ по закону независимого движения ионов (Кольрауша)}$$

$$\lambda_0 = \lambda_{0\text{H}^+} + \lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

Подставим значения $\lambda_{0\text{H}^+}$ и $\lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}$, данные в таблице 2 приложения:

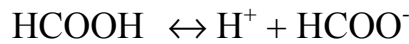
$$\lambda_{0\text{CH}_3\text{COOH}} = 35,00 + 3,40 = 38,40 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

$$\alpha = 4,815 / 38,40 = 0,125$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = 0,125 \cdot 0,0102 = 1,28 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg (1,28 \cdot 10^{-3}) = 2,89$$

Пример 3. Определить константу диссоциации ($K_{д,с}$) муравьиной кислоты, если известно, что степень диссоциации (α) ее в растворе, концентрация которого $0,005 \text{ кмоль/м}^3$, равна $0,188$.



$$K_{д,с} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{НСОО}^-}}{C_{\text{НСООН}}}$$

В соответствии с законом разведения Оствальда

$$K_{д,с} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\text{Следовательно, } K_{д,с} = \frac{(0,188)^2 \cdot 0,005}{1 - 0,185} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Пример 4. Привести условную запись гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных электродов: $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. Рассчитать его ЭДС при $T = 298 \text{ К}$, если активности ионов в растворах равны $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 0,01$; $\alpha(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$; $\alpha(\text{Sn}^{4+}) = 0,2$; $\alpha(\text{Sn}^{2+}) = 0,02$. Написать уравнение реакции, протекающей в элементе при его работе.

В первую очередь необходимо рассчитать потенциалы отдельных электродов по уравнению Нернста, которое при $T = 298 \text{ К}$ имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}}$$

где φ^0 - стандартный электродный потенциал (его значение дано в таблице 3 приложения, здесь же приведено уравнение электродной реакции);
 Z - число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции.

Для $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ электродная реакция: $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$.

$$\alpha_{\text{ox}} = \alpha(\text{Fe}^{3+}) = 0,01; \alpha_{\text{red}} = \alpha(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,712 \text{ В}$$

Для $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ электродная реакция: $\text{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$.

$$\alpha_{\text{ox}} = \alpha(\text{Sn}^{4+}) = 0,2; \alpha_{\text{red}} = \alpha(\text{Sn}^{2+}) = 0,02$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2}{0,02} = 0,179 \text{ В}$$

Электродвижущая сила гальванического элемента (E) всегда положительная величина ($E > 0$), поэтому она рассчитывается по формуле:

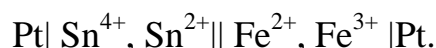
$$E = \varphi_+ - \varphi_- ,$$

где φ_+ - потенциал менее отрицательного (или более положительного) электрода, на нем протекает процесс присоединения электродов, уравнение электродной реакции записывается так же, как оно дано в справочнике (в нашем примере $\varphi_+ = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0,712 \text{ В}$);

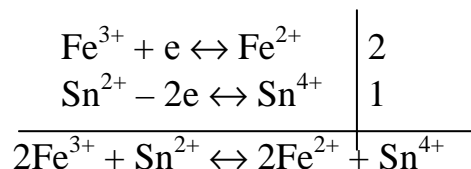
φ_- - потенциал более отрицательного электрода, на нем протекает процесс отдачи электронов, уравнение электродной реакции записывается не так, как оно приведено в справочнике, а наоборот: $\text{Sn}^{2+} - 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$, $\varphi_- = \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = 0,179 \text{ В}$.

Условная запись гальванического элемента осуществляется в соответствии с правилами, рекомендуемыми конвенцией ЮПАК (Стокгольм, 1953 г.): сначала указывается материал более отрицательного (или менее положительного) электрода, затем примыкающий к нему раствор, затем раствор второго электрода и, наконец, материал второго электрода. Материал электрода от раствора отделяется одной вертикальной чертой, растворы друг от друга двумя вертикальными чертами, если диффузионный потенциал полностью устранен.

Следовательно,



Уравнение реакции, протекающей при работе этого элемента, складывается как сумма уравнений электродных реакций. При уравнивании реакции необходимо помнить, что число отданных на одном электроде электронов должно равняться числу принятых на другом. Таким образом,



Пример 5. Для гальванического элемента $\text{Pt} | \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} || \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$, работающего в стандартных условиях, рассчитать ЭДС (E^0), записать уравнение реакции и расписать ее константу равновесия (K_a).

Так как гальванический элемент работает в стандартных условиях, то $\alpha(\text{Cr}^{3+}) = \alpha(\text{Cr}^{2+}) = \alpha(\text{Sn}^{2+}) = \alpha(\text{Sn}^{4+}) = 1$, $E = E^0$, $T = 298 \text{ K}$.

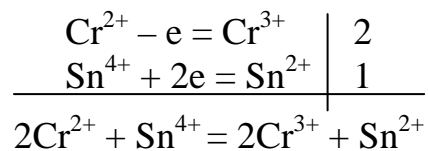
В соответствии с условной записью гальванического элемента отрицательным электродом является $\text{Pt} | \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$, а положительным - $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$.

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}} = \varphi_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}}^0 = -0,408 \text{ В}, \text{ на нем протекает реакция: } \text{Cr}^{2+} - e = \text{Cr}^{3+}.$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}, \text{ на нем протекает реакция: } \text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}.$$

$$E^0 = 0,15 - (-0,408) = 0,558 \text{ В}.$$

Уравнение реакции, протекающей при работе гальванического элемента:



Рассчитать K_a можно из формулы:

$$E^0 = \frac{0,059}{Z} \lg K_a.$$

$$K_a = \frac{\alpha_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot \alpha_{\text{Sn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cr}^{2+}}^2 \cdot \alpha_{\text{Sn}^{4+}}}$$

$$\lg K_a = \frac{Z \cdot E^0}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,558}{0,059} = 17,2$$

Отсюда $K_a = 10^{17,2} = 16 \cdot 10^{17}$.

2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

2.1. Поверхностные явления и адсорбция

Изучая поверхностные явления, следует иметь в виду, что их значимость многократно возрастает, когда речь идет о дисперсных системах, чья удельная поверхность очень велика.

Следует уяснить природу сил, вызывающих поверхностное натяжение и адсорбцию.

Для случая адсорбции на границе «раствор - газ» необходимо усвоить, как и почему различные вещества в растворе могут воздействовать на поверхностное натяжение жидкости, какова связь между концентрацией растворенного вещества, его адсорбцией на границе «раствор - газ» и поверхностным натяжением раствора, что называется поверхностной активностью, как природа и растворимость вещества в данном растворителе влияют на поверхностное натяжение и адсорбцию.

Для случая адсорбции на границе «твердое тело - газ» нужно понять, как величина адсорбции зависит от давления газа и температуры, уяснить основные положения теорий адсорбции: Ленгмюра, БЭТ, установить границы применимости этих теорий.

Для адсорбции на границе «твердое тело - раствор» характерны два существенно различающихся случая: адсорбция молекул растворенного вещества (молекулярная адсорбция) и адсорбция ионов (ионная адсорбция). Необходимо установить черты сходства и отличия в закономерностях молекулярной адсорбции на границе «твердое тело - раствор» и «твердое тело - газ», выявить влияние на адсорбцию природы среды, адсорбтива и природы и свойств адсорбента.

При изучении ионной адсорбции следует уяснить влияние на адсорбцию величины заряда и радиуса иона. Особое внимание нужно уделить адсорбции ионов, способных дестраивать решетку кристаллического адсорбента, и обратить внимание на то, что при ионной адсорбции на границе раздела фаз возникает двойной ионный слой.

Необходимо рассмотреть сущность ионообменной адсорбции, ее практическое применение, природные и синтетические иониты.

Отметить значение явлений адсорбции в природе и практической деятельности человека.

Контрольные вопросы

57. Адсорбция растворенного вещества на границе «жидкий раствор - газ». Уравнение Гиббса. Уравнение Шишковского. Поверхностная активность вещества. ПАВ и ПИВ. Правило Дюкло-Траубе.

58. Адсорбция газа на твердом адсорбенте. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Понятие о капиллярной конденсации. Теория БЭТ.
59. Адсорбция растворенного вещества на твердом адсорбенте, ее классификация. Молекулярная адсорбция, уравнение Фрейндлиха. Зависимость молекулярной адсорбции от природы растворителя, адсорбента, адсорбтива.
60. Ионная адсорбция, факторы, влияющие на ионную адсорбцию. Ионообменная адсорбция, ее практическое применение. Катиониты и аниониты.

Примеры расчетов

Пример 1. Найти удельную поверхность пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сита с отверстиями в $7,5 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.

Под величиной удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) понимают отношение общей поверхности раздробленного вещества к его массе.

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{1,2} \cdot n}{m \cdot n},$$

где $S_{1,2}$ - площадь поверхности одной частицы, м^2 ;

n - число частиц в системе;

m - масса одной частицы, кг ($m = \rho \cdot V$);

ρ - плотность частицы, кг/м^3 ;

V - объем частицы, м^3 .

Для сферической частицы радиуса r : $V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$.

$$S_{1,2} = 4\pi \cdot r^2$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{4\pi r^2 \cdot n}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d \cdot \rho}$$

Диаметр частицы равен диаметру отверстий в сите - $7,5 \cdot 10^{-5}$ м:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8} = \frac{6 \cdot 10^5}{7,5 \cdot 1,8} = 4,44 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 2. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на активированном угле при 220 К. Определить постоянные уравнения Ленгмюра (α_{∞} и K).

Равновесное давление, $P \cdot 10^{-2}$, Па	18,7	61,0	180,0	330,0	700,0
Адсорбция, $\alpha \cdot 10^3$, м ³ /кг	5	14	33	50	41

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{KP}{1 + KP},$$

где α_{∞} - предельная адсорбция при толщине адсорбционного слоя в 1 молекулу адсорбата (мономолекулярный слой);
K - постоянная для данного адсорбата.

Для того чтобы найти постоянные в этом уравнении (α_{∞} и K), необходимо его привести к линейной форме. В линейной форме уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_{\infty}} + \frac{1}{\alpha_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{P}.$$

Рассчитаем значения $1/P$ и $1/\alpha$, используя данные таблицы.

$1/P \cdot 10^4$, Па ⁻¹	5,53	1,64	0,51	0,30	0,14
$1/\alpha \cdot 10^{-2}$, кг/м ³	2,00	0,71	0,30	0,20	0,17

По этим данным строим график в координатах $1/\alpha - 1/P$ (рис. 3).
Из графика находим: $m = 1/\alpha_{\infty} = 0,1 \cdot 10^2$ кг/м³.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\alpha_{\infty} \cdot K}$$

При этом следует помнить, что для нахождения $\operatorname{tg} \alpha$ надо брать отношение противолежащего катета (y) к прилежащему (x) не в см, а с учетом реального масштаба величин, откладываемых по осям координат.

Так, $y = 2,0 \cdot 10^2 - 1,0 \cdot 10^2 = 1,0 \cdot 10^2$ кг/м³, а $x = 5,35 \cdot 10^{-4} - 2,50 \cdot 10^{-4} = 2,85 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\alpha_{\infty} \cdot K} = \frac{y}{x} = \frac{1,0 \cdot 10^2}{2,85 \cdot 10^{-4}} = 35,0 \cdot 10^4,$$

тогда

$$\alpha_{\infty} = \frac{1}{m} = 0,1 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad K = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \alpha_{\infty}} = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

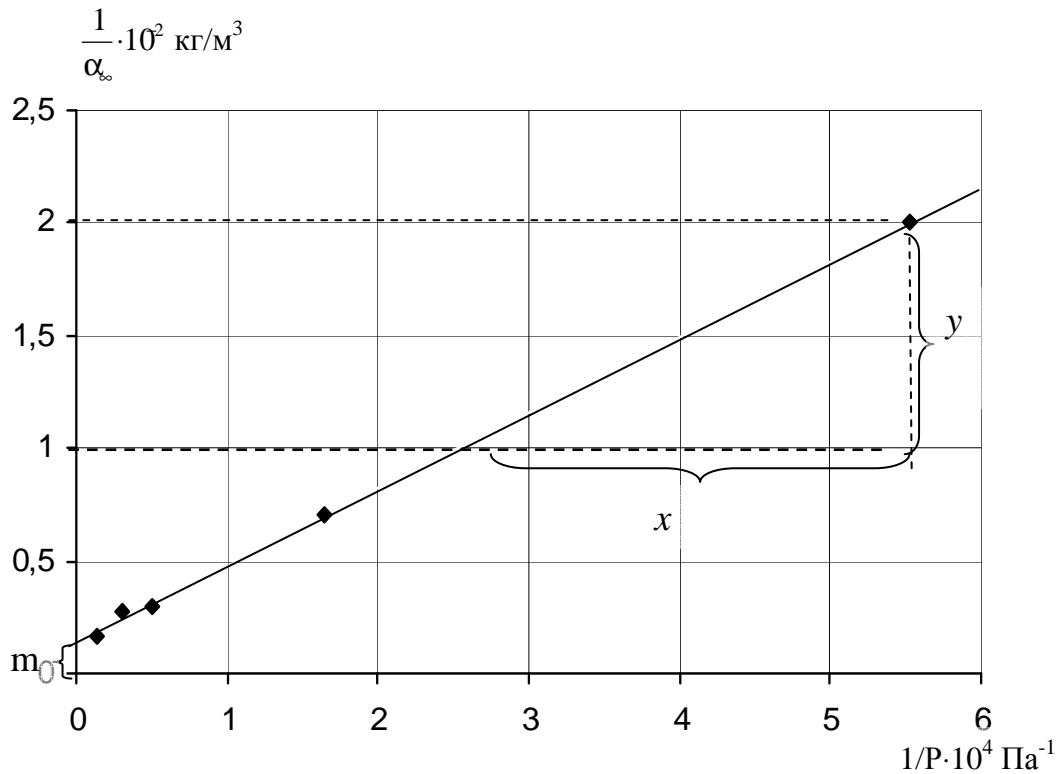


Рис. 3. Изотерма адсорбции азота на активированном угле

Пример 3. Определить константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя представленные ниже экспериментальные данные адсорбции CO_2 на активированном угле при $T = 231 \text{ K}$.

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0	452,0
Адсорбция $\alpha \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,3	66,7	96,2	117,2	145,0	177,0

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\alpha = \beta \cdot P^{1/n}.$$

Чтобы найти константы β и $1/n$ этого уравнения, необходимо привести его к линейной форме. Так как исходное уравнение степенное, то для приведения к линейной форме его нужно прологарифмировать:

$$\lg \alpha = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg P.$$

Рассчитаем значения $\lg\alpha$ и $\lg P$, используя значения, приведенные в таблице. (Надо помнить, что если дано $P \cdot 10^{-2} = 44,8$ Па, то $P = 44,8 / 10^{-2} = 44,8 \cdot 10^2$ Па, $\alpha \cdot 10^3 = 32,3$ кг/кг, то $\alpha = 32,3 / 10^3 = 32,3 \cdot 10^{-3}$ кг/кг).

$\lg P$	3,000	3,651	4,000	4,158	4,398	4,655
$\lg \alpha$	-1,491	-1,176	-1,017	-0,932	-0,839	-0,752

По этим данным строим график в координатах $\lg\alpha$ - $\lg P$ (рис. 4).

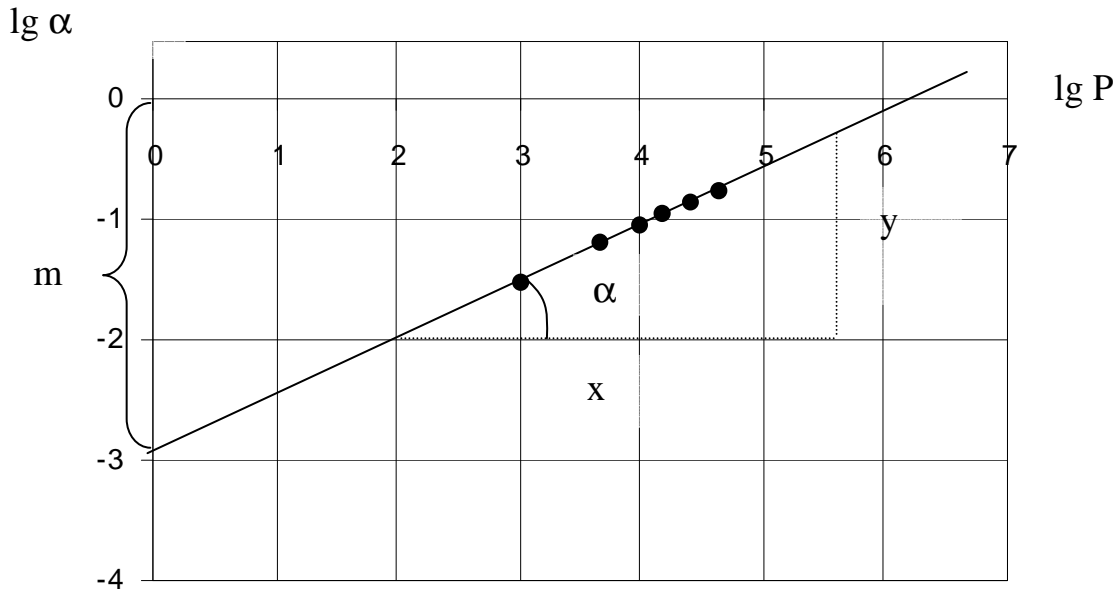


Рис. 4. Изотерма адсорбции CO_2 на активированном угле

Из графика находим свободный член линейной функции $-\lg\beta$, который равен отрезку m , отсекаемому прямой на оси ординат $m = \lg\beta = -2,92$.

Тогда $\beta = 10^{-2,92} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ кг/кг Па.

Угловым коэффициентом линейной функции $1/n$ равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс

$$\text{tg } \alpha = 1/n = y/x = 0,47$$

(см. также пример 2).

Таким образом, уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\alpha = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot P^{0,47}.$$

Используя его, можно рассчитать величину адсорбции CO_2 на активированном угле при температуре 231 К во всем интервале давлений, для которого выполняется уравнение Фрейндлиха.

2.2. Коллоидное состояние

При изучении этого раздела надо понять, что коллоидный раствор, это система, в которой хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии, т.е. раздроблено до очень маленьких частиц (10^{-7} - 10^{-5} см), невидимых в оптический микроскоп, но являющихся самостоятельной термодинамической фазой. Отсюда следует, что коллоидный раствор имеет два отличительных признака: **гетерогенность** и **дисперсность** (раздробленность). Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из двух фаз, дисперсность - что одна из них является раздробленной, ее называют **дисперсной фазой**. Сплошную фазу называют **дисперсионной средой**. Фаза считается дисперсной, если вещество в ней раздроблено хотя бы в одном измерении (по длине, ширине или высоте).

Современная коллоидная химия изучает не только коллоидные растворы, но и все дисперсные системы, в которых размеры частиц не превышают 10^{-2} см. Необходимо ознакомиться с классификацией дисперсных систем, выделить их особенности:

1. Наличие большой удельной поверхности обуславливает то, что определяющими являются **свойства поверхности**, а не самой частицы, а характерными - процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.
2. Дисперсные системы являются термодинамически (принципиально) не устойчивыми системами, так как их образование сопровождается увеличением свободной энергии системы (требует затраты энергии извне).
3. Относительная устойчивость достигается, как правило, в присутствии специальных веществ - **стабилизаторов**.
4. Отсутствует строгая воспроизводимость дисперсной системы.

Следует рассмотреть значение коллоидной химии для пищевой промышленности и охраны окружающей среды.

Контрольные вопросы

61. Дисперсные системы, их классификация, основные особенности дисперсных систем.
62. Коллоидные растворы (лиофобные золи), коллоидное состояние вещества, его особенности.

2.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления

В коллоидных растворах наблюдаются электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации. Причина их заключена в противоположности знаков зарядов твердой частицы и жидкой дисперсионной среды, другими словами, в существовании на поверхности твердой частицы **двойного электрического слоя (ДЭС)**. Важно отметить, что существуют 2 принципиально разных пути его образования:

- избирательная адсорбция поверхностью твердой частицы ионов из дисперсионной среды;
- ионизация поверхностных молекул твердой частицы.

Следует помнить, что избирательная адсорбция ионов осуществляется в соответствии с правилом Панета-Фаянса. Необходимо сформулировать основные положения строения ДЭС: дать определения понятиям «термодинамический» и «электрокинетический» (дзета-) потенциалы, изобразить график изменения потенциала в ДЭС, составить формулу **мицеллы лиофобного золя**. Знак и величина дзета-потенциала определяются:

- величиной термодинамического потенциала и характером изменения потенциала в ДЭС;
- характером движения жидкости вблизи твердой частицы (положение плоскости скольжения).

Необходимо указать факторы, влияющие на величину дзета-потенциала, причины, вызывающие уменьшение его значения до нуля, и изменение его знака (перезарядка).

Контрольные вопросы

63. Понятие об электрокинетических явлениях в гидрозолях. Пути образования ДЭС. Строение ДЭС. Термодинамический и электрокинетический потенциалы.
64. Строение мицеллы гидрофобного золя.
65. Электрокинетический потенциал. Влияние на его величину индифферентного электролита. Перезарядка коллоидной частицы многозарядным индифферентным электролитом.
66. Электрокинетический потенциал. Влияние на его величину неиндифферентного электролита, перезарядка этим электролитом.

Пример расчета

Пример. Составить формулу мицеллы гидрофобного золя иодида серебра, полученного при взаимодействии иодида калия с избытком нитрата серебра. Указать знак заряда коллоидной частицы. Изобразить график падения (изменения) потенциала в пределах ДЭС, показать на графике величину электрокинетического потенциала.

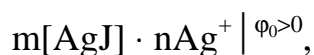
В гидрофобном золе (водном коллоидном растворе) иодид серебра находится в виде микрокристалликов, имеющих размеры от 10^{-7} до 10^{-5} см. Чтобы предотвратить дальнейший их рост, в растворе должен присутствовать стабилизатор. Им является то исходное вещество, которое было взято в избытке в химической реакции получения золя. Оно образует на поверхности микрокристаллов двойной электрический слой, который препятствует дальнейшей их кристаллизации или слипанию, обеспечивая сохранение неизменными их размеров. Твердая частица с двойным электрическим слоем (ДЭС) на своей по-

верхности называется мицеллой лиофобного золя, а если среда, в которой находится частица, является водой, то она называется мицеллой гидрофобного золя («гидро» - вода).

Рассмотрим подробно образование и строение мицеллы иодида серебра, стабилизированного нитратом серебра.

$m[\text{AgJ}]$ - нерастворимый агрегат иодида серебра (микрочастица), где m - число молекул, его образующих.

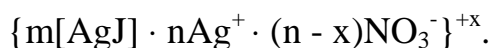
ДЭС на его поверхности образует AgNO_3 , так как в нашем примере именно он взят в избытке. В растворе он распадается на ионы Ag^+ и NO_3^- . Надо решить, какие из этих ионов будут адсорбироваться на поверхности агрегата, т.е. являться **потенциалопределяющими**. Согласно правилу Панета-Фаянса адсорбироваться будут те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки агрегата или изоморфны ей. Мы видим, что такими ионами являются ионы Ag^+ . Именно они способны «достроить» кристаллическую решетку агрегата, поэтому прочно адсорбируются на его поверхности, переходя из жидкой фазы, и придают ей положительный заряд:



где n - число потенциалопределяющих ионов Ag^+ .

На поверхности агрегата возникает потенциал, который называется термодинамическим (φ_0). В жидкой же фазе оказывается избыток противоположно заряженных ионов, которые притягиваются к заряженной поверхности агрегата, образуя слой противоионов. В нашем примере это ионы NO_3^- . Общее количество противоионов должно быть таким, чтобы полностью скомпенсировать заряд потенциалопределяющих ионов. Так как по величине заряды их одинаковы (оба однозарядные), то общее количество противоионов равно n . Слой противоионов имеет сложное строение и состоит из 2 частей: адсорбционного и диффузного слоев.

Адсорбционный слой (d) имеет толщину, близкую к диаметру противоиона (это несколько Å), и те противоионы, которые попадают в это пространство, называются противоионами адсорбционного слоя. Они связаны с заряженным агрегатом двумя типами сил: электростатическими и адсорбционными силами притяжения так прочно, что образуют с ним единое кинетическое целое (при движении эти ионы не отрываются от агрегата и передвигаются вместе с ним). Число адсорбционных противоионов равно $(n - x)$. Это единое кинетическое целое называется **гранулой**, или **коллоидной** частицей, и при написании выделяется фигурными скобками:



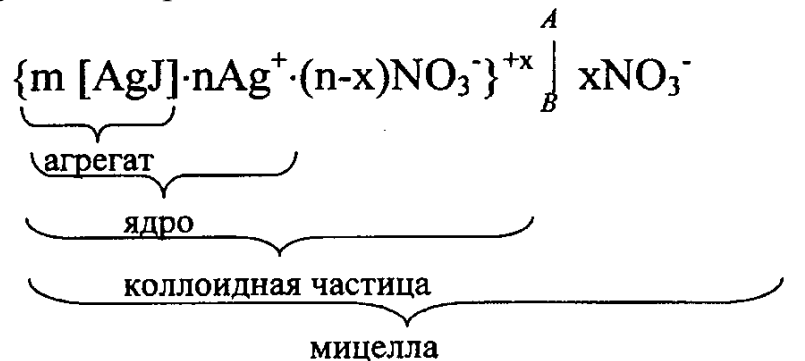
Так как $(n - x) < n$ на величину x , коллоидная частица имеет заряд $+x$, а на ее поверхности возникает потенциал, который называется **электрокинетическим**

(ξ) или дзета-потенциалом. Противоионы адсорбционного слоя распределены равномерно, поэтому уменьшение потенциала в адсорбционном слое происходит линейно и равно Φ_d .

Диффузный слой (δ) образуют те противоионы, которые находятся от заряженного агрегата на расстоянии больше d , но в пределах δ . Их число равно x . Эти противоионы притягиваются к агрегату только электростатическими силами, следовательно, менее прочно, чем противоионы адсорбционного слоя (в этом и состоит их отличие). Поэтому при движении агрегата они отрываются от него. На противоионы диффузного слоя, из-за их слабой связи с агрегатом, большое влияние оказывает тепловое движение, это приводит к тому, что противоионы в диффузном слое распространены неравномерно, уменьшение потенциала (ξ) в этом слое происходит нелинейно.

Полное изменение потенциала в ДЭС (Φ_0) складывается как сумма Φ_d и ξ . На рис. 5 приведен график падения потенциала в ДЭС.

Формулу мицеллы лиофобного золь, суммируя все вышесказанное, надо записать следующим образом:



где m - число молекул AgJ , из которых состоит твердый агрегат;
 $n\text{Ag}^+$ - число потенциалопределяющих ионов;
 $(n-x)\text{NO}_3^-$ - число противоионов адсорбционного слоя;
 $x\text{NO}_3^-$ - число противоионов диффузного слоя.

Мицелла является электронейтральной: число положительных зарядов равно n и число отрицательных - тоже n ($n-x+x=n$).

При движении мицелла разрывается по плоскости скольжения фаз (линия АВ), образуя коллоидную частицу и диффузные противоионы. Заряд коллоидной частицы равен по величине суммарному заряду диффузных противоионов, но противоположен по знаку. В нашем примере он равен $+x$.

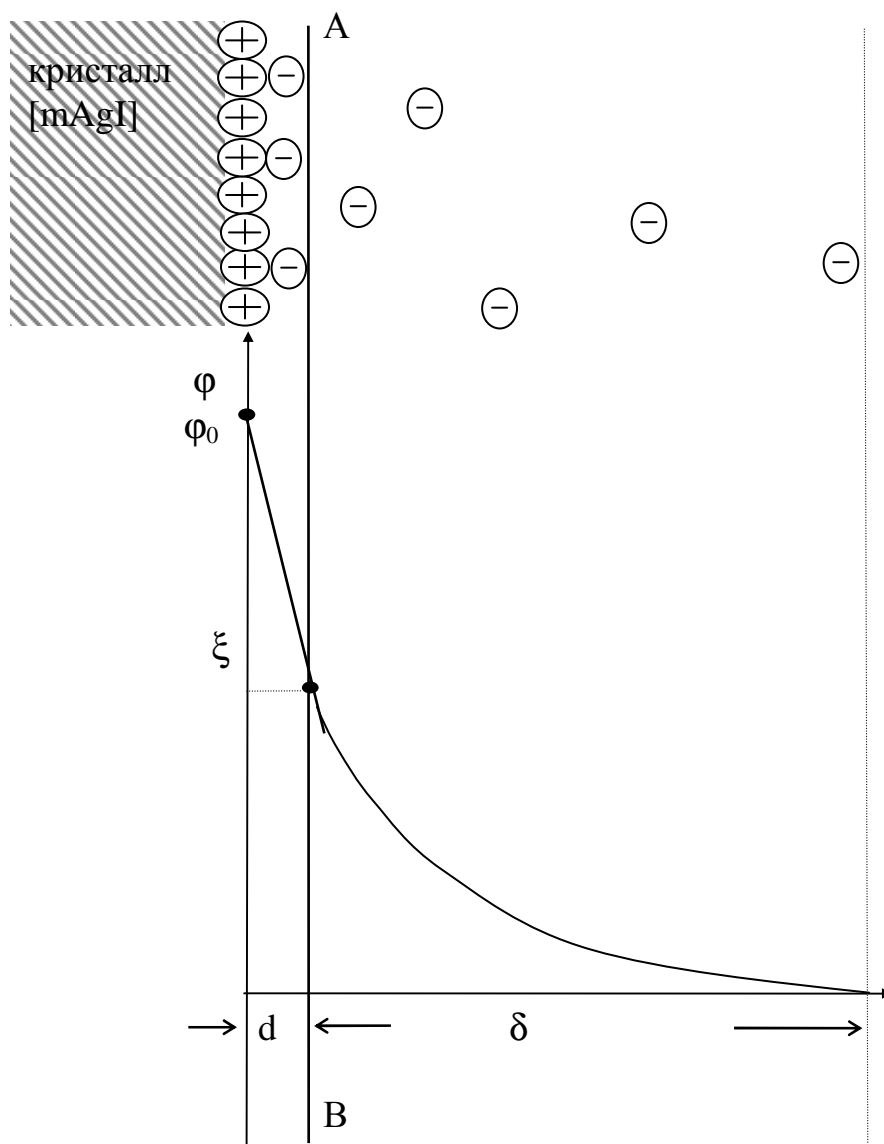
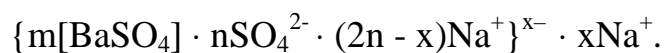


Рис 5. Схема строения мицеллы золя AgJ и падение потенциала с увеличением расстояния от кристалла:
 φ_0 - термодинамический потенциал ДЭС; ξ - электрокинетический потенциал ДЭС;
 АВ - граница скольжения (плоскость скольжения)

Если в образовании мицеллы участвуют многозарядные ионы, то необходимо ставить соответствующие им коэффициенты. Например, запишем формулу мицеллы золя сульфата бария, стабилизированного сульфатом натрия:



2.4. Молекулярно-кинетические и оптические свойства

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмотическое давление.

Установлено, что частицы коллоидных и микроскопических размеров находятся в непрерывном беспорядочном (хаотичном), не затухающем во времени движении, которое получило название «броуновское движение». Важно понять его природу, знать, что количественно броуновское движение оценивается величиной среднего квадратичного сдвига частицы ($\Delta\bar{X}^2$), который не только измеряется, но и рассчитывается на основе статистической теории Эйнштейна-Смолуховского. Следствием броуновского движения является диффузия, которая характеризуется коэффициентом диффузии (D), зависящим от вязкости дисперсионной среды (η), температуры и радиуса частиц (r), по уравнению:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

где k - постоянная Больцмана.

Количественную связь диффузии и броуновского движения устанавливает уравнение:

$$\Delta\bar{X}^2 = 2D\tau,$$

где τ - время, в течение которого ведется наблюдение за движением частиц, мин.

Броуновское движение коллоидных частиц в гравитационном поле приводит к установлению седиментационно-диффузионного равновесия: частицы дисперсной фазы относительно поверхности Земли распределяются в соответствии с законом Лапласа-Перрена:

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah}, \quad A = \frac{4 \cdot \pi r^3 (\rho - \rho_0)}{3 \cdot kT},$$

где v_0 и v_h - соответственно концентрация частиц у дна сосуда и на высоте h от него;

ρ и ρ_0 - соответственно плотности частиц и среды, кг/м^3 .

Из этого закона следует, что распределение частиц по высоте сосуда является экспоненциальным.

Коллоидные растворы обнаруживают осмотическое давление, которое рассчитывается по уравнению:

$$P_{\text{осм}} = v \cdot k \cdot T.$$

Так как v - концентрация частиц невелика, то и осмотическое давление в коллоидных растворах намного меньше, чем в истинных растворах такой же массовой концентрации.

Изучая оптические свойства, необходимо понять, почему светорассеяние белого (солнечного) света присуще только коллоидным растворам, узнать, для каких коллоидных растворов используется уравнение Релея, уметь его проанализировать. Следует ознакомиться с оптическими методами исследования: фотонейфелометрией, турбодиметрией, ультрамикроскопией, электронной микроскопией.

Контрольные вопросы

67. Броуновское движение. Статистическая теория броуновского движения. Диффузия. Осмотическое давление.
68. Рассеяние света. Уравнение Релея, его анализ. Оптические методы исследования коллоидных растворов: фотонейфелометрия, турбодиметрия, ультрамикроскопия, электронная микроскопия.

2.5. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем

При изучении этого раздела надо исходить из того, что дисперсные системы (в отличие от гомогенных) являются принципиально (термодинамически) неустойчивыми. Они обладают только относительной устойчивостью, которая подразделяется на два вида: **седиментационную** (кинетическую) и **агрегативную**.

Надо четко понять, в чем заключается седиментационная устойчивость и в чем - агрегативная, каким образом они могут быть достигнуты.

Необходимо знать 5 факторов устойчивости:

- электростатический;
- адсорбционно-сольватный;
- структурно-механический;
- энтропийный;
- гидродинамический.

Знать, в чем они заключаются. При нарушении агрегативной устойчивости происходит **коагуляция** - слипание частиц.

Необходимо изучить закономерности коагуляции, обратить особое внимание на правила коагуляции электролитами, научиться различать нейтрализационную и концентрационную коагуляции. Усвоить основные положения теории ДЛФО и то, как эта теория объясняет коагуляцию электролитами. Рассмотреть коагуляцию смесями электролитов: их аддитивное действие, антагонизм, синергизм, принципы коллоидной защиты, явление сенсibilизации.

Контрольные вопросы

69. Седиментационная устойчивость коллоидных растворов. Седиментационно-диффузионное равновесие, уравнение Лапласа-Перрена.
70. Агрегативная устойчивость. Коагуляция. Причины, вызывающие коагуляцию. Правила коагуляции электролитами.
71. Теория быстрой коагуляции Смолуховского. Медленная коагуляция. Факторы устойчивости коллоидных растворов.
72. Теория ДЛФО. Потенциальный барьер коагуляции и его зависимость от величины электрокинетического потенциала. Нейтрализационная и концентрационная коагуляция лиофобного золя электролитами.
73. Коагуляция смесью электролитов. Антагонизм и синергизм электролитов. Коллоидная защита. Золотое число. Сенсibilизация.

Пример расчета

Пример. Порог коагуляции (γ_k) гидрозоль золота с отрицательно заряженными коллоидными частицами под действием KCl равен $2,30 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. С помощью правила Шульце-Гарди рассчитать для этого золя пороги коагуляции электролитами AlCl₃ и ZnSO₄.

Вспомним некоторые, необходимые для решения задачи, правила коагуляции электролитами:

1. Все сильные электролиты, добавленные в достаточном количестве, вызывают коагуляцию золя. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция золя, называется **порогом коагуляции (γ_k)**.
2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот его ион, заряд которого одинаков по знаку с зарядом противоиона мицеллы или противоположен знаку заряда коллоидной частицы. Этот ион называется **ионом-коагулянтом**.
3. Коагулирующая способность иона зависит от величины его заряда. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность, а значит, меньше порог коагуляции (γ_k). Количественно эта закономерность описывается эмпирическим правилом Шульце-Гарди:

$$\gamma_k^I : \gamma_k^{II} : \gamma_k^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} \text{ или } \gamma_k = \frac{B}{Z^6},$$

где B - постоянная для данного золя величина, не зависящая от природы иона-коагулянта;

$\gamma_k^I, \gamma_k^{II}, \gamma_k^{III}$ - соответственно пороги коагуляции одно-, двух и трехзарядных ионов-коагулянтов, кмоль/м³.

В первую очередь для заданных электролитов необходимо установить ионы, которые обладают коагулирующим действием. Так как коллоидная частица гидрозоля золота имеет отрицательный заряд, то такими ионами будут катионы, для соли KCl - однозарядный катион K^+ , для соли $ZnSO_4$ - двухзарядный катион Zn^{2+} , для соли $AlCl_3$ - трехзарядный катион Al^{3+} .

Следовательно, порог коагуляции $ZnSO_4$ (γ_k^II) в 64 раза меньше порога коагуляции KCl (γ_k^I):

$$\gamma_{k,ZnSO_4}^{II} = \frac{\gamma_k^I}{64} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{64} = 3,59 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3,$$

а порог коагуляции $AlCl_3$ (γ_k^{III}) в 729 раз меньше, чем γ_k^I KCl.

$$\gamma_{k,AlCl_3}^{III} = \frac{\gamma_k^I}{729} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{729} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3$$

2.6. Структурообразование в дисперсных системах

Структура - это пространственное взаимное расположение дисперсных частиц системы. Ребиндер предложил структурированные дисперсные системы подразделять, исходя из характера межчастичных взаимодействий, на два типа: **коагуляционные** (тиксотропно-обратимые) и **конденсационно-кристаллизационные** (необратимо разрушающиеся) структуры. Наиболее характерные свойства коагуляционных структур: тиксотропия, синерезис, небольшая механическая прочность, ползучесть, пластичность, набухание. Необходимо разобраться, в чем заключаются эти свойства, отметить факторы, которые влияют на гелеобразование и основными из которых являются: концентрация частиц дисперсной фазы, их размеры и форма, температура, механическое воздействие.

В отличие от коагуляционных структур конденсационно-кристаллизационные структуры обладают упруго-хрупкими свойствами. Эти структуры характерны для связнодисперсных систем с твердой дисперсионной средой. Такие структуры придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Появление и характер образующихся структур определяют по структурно-механическим свойствам систем, таким как: вязкость, упругость, пластичность, прочность. Необходимо рассмотреть кривые течения различных структурированных систем (жидкообразных и твердообразных).

Контрольные вопросы

74. Структурообразование в дисперсных системах. Коагуляционные структуры, их свойства. Тиксотропия. Синерезис.
75. Структурообразование в дисперсных системах. Конденсационно-кристаллизационные структуры, их свойства.

2.7. Микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой

Дисперсионные системы, в которых частички дисперсной фазы больше, чем 10^{-5} см вплоть до 10^{-2} см, называются **микрогетерогенными**. Условно они обозначаются в виде дроби, в числителе которой указывается агрегатное состояние фазы, а в знаменателе - среды: Ф/С.

К микрогетерогенным системам с жидкой дисперсионной средой относятся:

- суспензии (Т/Ж);
- эмульсии (Ж/Ж);
- пены (Г/Ж).

Изучая микрогетерогенные системы, полезно придерживаться следующей схемы:

- дать определение данной системы;
- проанализировать классификацию;
- рассмотреть методы получения;
- рассмотреть основные свойства;
- обратить внимание на проблемы устойчивости, отметить, какие вещества используются в качестве стабилизаторов этих систем, какие способы используются для разрушения данных систем;
- определить области распространения и применения соответствующих систем, обязательно указать применение их в пищевой промышленности, привести соответствующие примеры.

Контрольные вопросы

76. Суспензии, классификация, методы получения, свойства, агрегативная устойчивость, стабилизаторы суспензий, методы разрушения суспензий. Суспензии в пищевой промышленности.
77. Эмульсии, классификация, методы получения, свойства. Способы определения типа эмульсии, обращение фаз эмульсий, типы эмульгаторов, зависимость типа эмульсии от природы эмульгаторов. Способы разрушения эмульсий. Эмульсии в пищевой промышленности.
78. Пены, структура, классификация, методы получения, основные характеристики пен, пенообразователи. Методы разрушения пен. Пены в пищевой промышленности.

2.8. Системы с газообразной дисперсионной средой

К этим системам относятся аэрозоли (Т/Г - пыли, дымы и Ж/Г - туманы) и порошки (Т/Г). При их изучении полезно воспользоваться рекомендациями, данными в предыдущем разделе.

Контрольные вопросы

79. Аэрозоли, классификация, методы получения, устойчивость аэрозолей: седиментационная и агрегативная, методы разрушения аэрозолей. Практическое применение аэрозолей.
80. Порошки, классификация, методы получения, характерные свойства порошка: способность к течению и распылению, флуидизация, гранулирование, слеживание. Порошки в пищевой промышленности.

2.9. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ) - это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при достижении определенных концентраций способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы. Это вещества, содержащие больше 8-10 атомов углерода в углеводородном радикале. Концентрация ПАВ, после достижения которой в растворе образуется сразу много сферических мицелл, называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**. Необходимо ознакомиться с классификацией ПАВ, научиться приводить соответствующие примеры, изучить основные свойства водных растворов ПАВ:

- 1) способность значительно снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз;
- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию;
- 3) солубилизацию.

Необходимо указать методы определения ККМ и факторы, влияющие на ее величину.

Следует понимать, что состояние ПАВ в растворе в первую очередь зависит от его концентрации, с изменением которой происходят обратимые переходы:



Необходимо ознакомиться с областями применения коллоидных ПАВ, отметив особо использование их в пищевой промышленности.

Контрольные вопросы

81. Коллоидные ПАВ, их классификация. Свойства водных растворов коллоидных ПАВ. ККМ, методы определения ККМ, факторы, влияющие на величину ККМ. Строение мицелл коллоидного ПАВ. Применение коллоидных ПАВ.

2.10. Физико-химические свойства полимеров и их растворов

При изучении этого раздела следует отметить две особенности строения полимеров:

- 1) наличие в молекулах двух различных типов связи:
 - химической связи, соединяющей атомы в полимерной цепи (энергия ее порядка сотен кДж/моль);
 - межмолекулярной связи, соединяющей между собой полимерные цепи и звенья (энергия ее порядка единиц или десятков кДж/моль);
- 2) гибкость цепей, обусловленная внутренним вращением звеньев.

Надо понимать, что растворение высокомолекулярных соединений (ВМС) обязательно идет через самопроизвольный процесс **набухания**, знать, из каких стадий он состоит, какие факторы на него влияют, в каких случаях наблюдается ограниченное, а в каких - неограниченное набухание.

Следует обратить внимание на свойства растворов полиэлектролитов, особенно на свойства растворов белков. Необходимо знать, что называется **изоэлектрической точкой белка** и какие существуют методы ее определения.

Необходимо рассмотреть процесс образования студней, отметить факторы, влияющие на студнеобразование: форму, размеры и концентрацию макромолекул, время, температуру, рН среды, присутствие индифферентных электролитов. Изучить свойства студней. Сформулировать роль студней и студнеобразования в пищевой промышленности.

Контрольные вопросы

82. ВМС, основные особенности строения молекул полимера. Набухание, степень набухания, зависимость набухания от состава и строения полимера, стадии набухания.
83. Полиэлектролиты. Изоэлектрическая точка белка. Влияние рН среды на устойчивость белковых растворов. Методы определения изоэлектрической точки белка.
84. Студни. Студнеобразование. Отличие студней от гелей. Факторы, влияющие на студнеобразование. Свойства студней.

Пример расчета

Пример. Определить молекулярную массу (M) синтетического каучука, если известно, что характеристическая вязкость его раствора в хлороформе $[\eta] = 0,0215 \text{ м}^3/\text{кг}$, константы уравнения Марка-Хаувинка $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 1,56$.

Для нахождения M используем уравнение Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $[\eta]$ - характеристическая вязкость, которая отражает гидродинамическое сопротивление потоку молекул данного полимера. Она определяется предельным значением следующего выражения при бесконечном разбавлении.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} \right] = 0,0215 \text{ м}^3/\text{кг},$$

где η - вязкость раствора;

η_0 - вязкость чистого растворителя - хлороформа;

c - концентрация раствора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для расчета молекулярной массы полимера прологарифмируем уравнение Марка-Хаувинка

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

и решим относительно $\lg M$

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0,0215 - \lg 1,85 \cdot 10^{-5}}{0,56}.$$

Следовательно, $M = 3 \cdot 10^5 = 300000$.

3. ВЫПОЛНЕНИЕ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Контрольная работа состоит из 8 теоретических вопросов и 12 задач (таблица 1). Для студентов-заочников ускоренной формы обучения контрольная работа состоит из 6 теоретических вопросов и 10 задач (таблица 2). Номер варианта контрольной работы соответствует двум последним цифрам номера зачетной книжки студента. Если это число больше 25, 50, 75, тогда от этого числа нужно отнять соответственно 25, 50, 75. В контрольных работах должны быть приведены полностью условия задач и текст вопросов.

Таблица 1

Варианты контрольных работ

Варианты	Номера теоретических вопросов	Номера задач
1	1, 11, 20, 23, 48, 57, 73, 78	2, 3.5, 4.1, 6.1, 8, 9, 10, 12.1, 13.1, 15, 16, 17
2	5, 14, 21, 28, 40, 58, 64, 76	2, 3.1, 5.1, 7.11, 8, 9, 10, 11.1, 14.1, 15, 16, 17
3	3, 18, 22, 26, 37, 59, 62, 83	2, 3.2, 4.2, 6.2, 8, 9, 10, 12.2, 13.2, 15, 16, 17
4	6, 13, 20, 23, 50, 60, 63, 80	2, 3.7, 5.2, 7.2, 8, 9, 10, 11.2, 14.12, 15, 16, 17
5	8, 10, 24, 30, 46, 66, 67, 75	2, 3.5, 4.3, 6.13, 8, 9, 10, 12.3, 13.3, 15, 16, 17
6	2, 12, 25, 26, 38, 61, 68, 74	2, 3.3, 5.3, 7.3, 8, 9, 10, 11.13, 14.3, 15, 16, 17
7	4, 9, 21, 25, 39, 65, 69, 77	2, 3.9, 4.7, 6.17, 8, 9, 10, 12.7, 13.7, 15, 16, 17
8	7, 15, 27, 29, 41, 61, 71, 74	2, 3.12, 5.4, 7.4, 8, 9, 10, 11.4, 14.4, 15, 16, 17
9	1, 16, 22, 28, 42, 62, 72, 79	2, 3.4, 4.12, 6.5, 8, 9, 10, 12.9, 13.5, 15, 16, 17
10	8, 17, 24, 29, 49, 70, 57, 83	2, 3.11, 5.5, 7.5, 8, 9, 10, 11.5, 14.5, 15, 16, 17
11	5, 18, 27, 30, 47, 58, 66, 76	2, 3.2, 4.11, 6.7, 8, 9, 10, 12.8, 13.8, 15, 16, 17
12	4, 19, 27, 31, 45, 59, 73, 77	2, 3.3, 5.6, 7.6, 8, 9, 10, 11.6, 14.6, 15, 16, 17
13	2, 11, 20, 32, 54, 60, 64, 75	2, 3.8, 4.8, 6.4, 8, 9, 10, 12.5, 13.4, 15, 16, 17
14	7, 14, 33, 34, 53, 70, 71, 78	2, 3.1, 5.7, 7.7, 8, 9, 10, 11.7, 14.7, 15, 16, 17
15	6, 9, 34, 36, 51, 63, 72, 80	2, 3.12, 4.4, 6.6, 8, 9, 10, 12.6, 13.6, 15, 16, 17
16	2, 17, 31, 35, 44, 61, 73, 76	2, 3.8, 5.8, 7.8, 8, 9, 10, 11.8, 14.8, 15, 16, 17
17	7, 13, 32, 36, 52, 61, 62, 83	2, 3.5, 4.7, 6.7, 8, 9, 10, 12.11, 13.7, 15, 16, 17
18	5, 19, 35, 37, 56, 63, 70, 74	2, 3.9, 5.11, 7.9, 8, 9, 10, 11.9, 14.9, 15, 16, 17
19	1, 10, 33, 38, 43, 64, 66, 79	2, 3.11, 4.9, 6.9, 8, 9, 10, 12.9, 13.9, 15, 16, 17
20	8, 16, 23, 39, 55, 63, 65, 76	2, 3.10, 5.9, 7.1, 8, 9, 10, 11.1, 14.1, 15, 16, 17
21	6, 15, 21, 40, 41, 64, 66, 75	2, 3.2, 4.1, 6.1, 8, 9, 10, 12.1, 13.1, 15, 16, 17
22	4, 12, 31, 41, 46, 62, 70, 77	2, 3.6, 5.1, 7.12, 8, 9, 10, 11.3, 14.2, 15, 16, 17
23	1, 13, 36, 40, 42, 65, 73, 80	2, 3.10, 4.3, 6.3, 8, 9, 10, 12.3, 13.3, 15, 16, 17
24	7, 12, 26, 38, 43, 61, 74, 79	2, 3.4, 5.3, 7.1, 8, 9, 10, 11.5, 14.13, 15, 16, 17
25	4, 14, 30, 37, 44, 65, 75, 78	2, 3.5, 4.5, 6.5, 8, 9, 10, 12.5, 13.5, 15, 16, 17

Варианты контрольных работ для студентов-заочников
ускоренной формы обучения

Варианты	Номера теоретических вопросов	Номера задач
1	1, 11, 23, 48, 73, 78	2, 3.3, 6.1, 8, 9, 10, 13.12, 15, 16, 17.14
2	5, 14, 28, 40, 64, 76	2, 4.6, 7.14, 8, 9, 10, 11.1, 14.9, 15, 16
3	3, 18, 26, 37, 62, 83	2, 5.1, 7.15, 8, 9, 10, 12.1, 14.1, 15, 16
4	6, 13, 20, 50, 63, 80	2, 3.4, 6.2, 8, 9, 10, 13.11, 15, 16, 17.13
5	8, 10, 30, 46, 66, 75	2, 4.7, 7.13, 8, 9, 10, 11.3, 14.8, 15, 16
6	2, 12, 25, 38, 61, 74	2, 5.2, 6.15, 8, 9, 10, 12.8, 14.2, 15, 16
7	4, 9, 21, 39, 65, 77	2, 3.5, 6.3, 8, 9, 10, 13.10, 15, 16, 17.12
8	7, 15, 29, 41, 61, 74	2, 4.8, 7.12, 8, 9, 10, 11.4, 14.7, 15, 16
9	1, 16, 22, 42, 62, 79	2, 5.3, 7.5, 8, 9, 10, 12.9, 14.3, 15, 16
10	8, 17, 24, 49, 70, 83	2, 3.6, 6.4, 8, 9, 10, 13.9, 15, 16, 17.1
11	5, 18, 27, 47, 66, 76	2, 4.9, 7.11, 8, 9, 10, 11.5, 14.6, 15, 16
12	4, 19, 27, 45, 73, 77	2, 5.4, 7.6, 8, 9, 10, 12.10, 14.4, 15, 16
13	2, 11, 20, 54, 64, 75	2, 3.7, 6.5, 8, 9, 10, 13.8, 15, 16, 17.2
14	7, 14, 34, 53, 70, 78	2, 4.10, 7.10, 8, 9, 10, 11.6, 14.5, 15, 16
15	6, 9, 36, 51, 63, 80	2, 5.5, 7.7, 8, 9, 10, 12.7, 14.5, 15, 16
16	2, 17, 31, 44, 73, 76	2, 3.8, 6.6, 8, 9, 10, 13.7, 15, 16, 17.11
17	7, 13, 32, 52, 61, 83	2, 4.1, 7.9, 8, 9, 10, 11.5, 14.4, 15, 16
18	5, 19, 35, 56, 70, 74	2, 5.6, 7.8, 8, 9, 10, 12.8, 14.13, 15, 16
19	1, 10, 33, 43, 66, 79	2, 3.9, 6.7, 8, 9, 10, 13.3, 15, 16, 17.9
20	8, 16, 23, 55, 63, 76	2, 4.2, 7.8, 8, 9, 10, 11.4, 14.3, 15, 16
21	6, 15, 21, 41, 64, 75	2, 5.7, 7.1, 8, 9, 10, 12.2, 14.12, 15, 16
22	4, 12, 31, 46, 62, 77	2, 3.10, 6.8, 8, 9, 10, 13.2, 15, 16, 17.8
23	1, 13, 36, 40, 65, 80	2, 4.3, 7.7, 8, 9, 10, 11.3, 14.2, 15, 16
24	7, 12, 26, 38, 61, 79	2, 5.8, 7.2, 8, 9, 10, 12.4, 14.4, 15, 16
25	4, 14, 30, 37, 65, 78	2, 3.11, 6.9, 8, 9, 10, 13.6, 15, 16, 17.2

Задача 1. Для химической реакции, указанной в таблице 3 (все реакции протекают в газовых фазах), вычислить ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 , K_p при $T = 298 \text{ K}$, пользуясь справочными данными таблицы 1 приложения.

Сделать выводы:

1. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
2. Как изменилась энтропия системы после протекания реакции?
3. Протекает ли данная реакция самопроизвольно при стандартных условиях?

Сложные химические реакции

№ вариантов	Уравнения реакций	№ вариантов	Уравнения реакций
1	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$	15	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} = \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$
2	$\text{CCl}_4 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 4\text{HCl}$	16	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$
3	$2\text{S}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$	17	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
4	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	18	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
5	$\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$	19	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
6	$\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} = \text{CH}_4 + \text{I}_2$	20	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
7	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	21	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$
8	$\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + \text{O}$	22	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
9	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	23	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$
10	$4\text{HBr} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$	24	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HBr}$
11	$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$	25	$\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI}$
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	26	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COH}$
13	$\text{H}_2 + \text{CCl}_4 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$	27	$6\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO} + 10\text{H}_2$
14	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	28	$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{CH}_4$

Задача 2. Для химической реакции, указанной в таблице 3, вычислить тепловой эффект (ΔH^0), изменение энтропии (ΔS^0), изменение энергии Гиббса (ΔG^0) и константу равновесия (K^0) при температуре $T = 398\text{ K}$. Определить направление химической реакции, протекающей в газовой среде, заданного состава. Парциальные давления компонентов газовой смеси приведены в таблице 4.

Проанализировать полученные результаты и ответить на следующие вопросы:

1. Каких веществ - исходных или продуктов реакции - будет больше в равновесной смеси?
2. Что означают фразы: «равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ» и «равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции»?

Таблица 4

Парциальные давления компонентов газовой смеси

№ вариантов	Состав исходной газовой смеси				Парциальные давления компонентов смеси, атм			
	А	В	С	Д	P_A	P_B	P_C	P_D
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4NH_3	5O_2	$6\text{H}_2\text{O}$	4NO	1,1	1,2	1,3	1,1
2	CCl_4	4H_2	CH_4	4HCl	0,5	1,1	0,8	1,2
3	2S_2	CH_4	$2\text{H}_2\text{S}$	CS_2	2,1	0,6	1,8	0,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	CO	3H ₂	CH ₄	H ₂ O	4,4	1,3	2,0	5,5
5	Cl ₂	CO	COCl ₂	-	1,2	2,5	3,0	-
6	CH ₃ I	HI	CH ₄	I ₂	1,2	2,0	2,4	1,0
7	CH ₄	Br ₂	CH ₃ Br	HBr	0,5	1,2	2,0	0,3
8	F ₂	H ₂ O	2HF	O	2,4	1,1	1,2	2,0
9	4HCl	O ₂	2H ₂ O	2Cl ₂	1,1	2,5	0,5	1,4
10	4HBr	O ₂	2H ₂ O	2Br ₂	1,2	2,3	0,8	2,1
11	4HI	O ₂	2H ₂ O	2I ₂	2,5	3,1	2,4	1,9
12	C ₂ H ₅ Cl	-	C ₂ H ₄	HCl	1,1	-	0,9	3,4
13	H ₂	CCl ₄	CHCl ₃	HCl	2,3	4,8	1,6	0,9
14	N ₂ O ₄	-	2NO ₂	-	4,1	-	2,5	-
15	C ₂ H ₄	HF	C ₂ H ₅ F	-	4,0	1,2	3,5	-
16	2NO	Cl ₂	2NOCl	-	1,1	3,0	2,2	-
17	2NO ₂	-	2NO	O ₂	0,8	-	2,5	0,5
18	SO ₂	Cl ₂	SO ₂ Cl ₂	-	1,3	2,4	6,2	-
19	C ₂ H ₄	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	-	3,5	2,6	5,4	-
20	2N ₂	6H ₂ O	4NH ₃	3O ₂	2,1	1,2	1,1	2,2
21	4CO	2SO ₂	S ₂	4CO ₂	1,2	2,3	5,2	1,1
22	CO ₂	4H ₂	CH ₄	2H ₂ O	2,5	1,1	2,6	2,3
23	CH ₃ Cl	NH ₃	CH ₃ NH ₂	HCl	2,5	3,1	1,8	4,5
24	CH ₃ Br	NH ₃	CH ₃ NH ₂	HBr	2,6	3,8	2,5	3,9
25	CH ₃ I	NH ₃	CH ₃ NH ₂	HI	3,1	2,8	4,5	1,6
26	C ₂ H ₂	H ₂ O	CH ₃ COH	-	0,9	1,8	3,2	-
27	6CH ₄	O ₂	2C ₂ H ₂	2CO; 10H ₂	1,1	3,2	1,2	1,3; 1,0
28	C ₂ H ₂	3H ₂	2CH ₄	-	2,5	1,2	4,2	-

Задача 3. Для уравнений реакций, приведенных в таблице 3 и считающихся сложными, и уравнений реакций, приведенных в таблице 5 и считающихся простыми, написать кинетические уравнения скоростей прямых реакций. Исходя из выражений скоростей прямых реакций, написать выражения для определения порядков этих реакций.

Задача 4. В таблице 5 приведены значения констант скоростей при двух различных температурах. Вычислить энергию активации (E_a) и определить, сколько вещества (C) прореагировало к моменту времени (τ), если начальные концентрации (C_0) реагирующих веществ одинаковы. Порядок реакции считать по молекулярности.

Простые химические реакции

№	Реакции	T ₁ , К	K ₁ *	T ₂ , К	K ₂ *	t, мин	C ₀ , кмоль/м ³
1	H ₂ + Br ₂ = 2HBr	574,5	0,0856	497,2	3,6·10 ⁻⁴	60	0,03
2	H ₂ + I ₂ = 2HI	599	1,46·10 ⁻³	679	0,0568	28	2,83
3	2NO = N ₂ + O ₂	1512,2	47059	1251,4	1073	45	2,83
4	PH ₃ = 1/2P ₂ + 3/2H ₂	953,2	0,0183	918,2	3,8·10 ⁻³	80	0,87
5	SO ₂ Cl ₂ = SO ₂ + Cl ₂	552,2	6,09·10 ⁻⁵	593,2	1,3·10 ⁻³	35	2,5
6	(CH ₂) ₃ → CH ₃ - CH = CH ₂	833,2	6,87·10 ⁻³	923,0	0,146	40	1,52
7	COCl ₂ = CO + Cl ₂	655	0,5310	745	67,7	10	0,8
8	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	288	3,0·10 ⁻⁴	313	8,0·10 ⁻³	90	3,75
9	CH ₃ COOC ₂ H ₅ + NaOH = = CH ₃ COONa + C ₂ H ₅ OH	283	2,307	318,1	21,6	15	0,90
10	C ₆ H ₅ CH ₂ Br + C ₂ H ₅ OH = = C ₆ H ₅ CH ₂ COC ₂ H ₅ + HBr	298	1,44	388	2,01	100	2,75
11	2HI = H ₂ + I ₂	356	8,1·10 ⁻³	389	5,8·10 ⁻³	68	2,5
12	2NO ₂ = 2NO + O ₂	600	83,9	640	407	60	2,0

* Размерность констант для реакций 1-го и 2-го порядков соответствует мин⁻¹, кмоль⁻¹·м³·мин⁻¹.

Задача 5. В таблице 6 приведены кинетические параметры реакций: E_a - энергия активации, A - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и n - порядок реакции. Определить константу скорости реакции при заданной температуре T₁ и количество исходных веществ (C), израсходованных за время (τ), если начальные концентрации исходных веществ равны (C₀).

Таблица 6

Кинетические параметры реакций

№	Реакции	Порядок реакции	A, с ⁻¹	E _a , кДж/моль	τ, мин	C ₀ , кмоль/м ³	T ₁ , К
1	2	3	4	5	6	7	8
1	C ₂ H ₅ Cl = C ₂ H ₄ + HCl	1	4·10 ⁴	247,5	5	1,47	1800
2	C ₂ H ₄ Cl ₂ = C ₂ H ₃ Cl + HCl	1	1,3·10 ¹²	207,8	15	0,21	700
3	N ₂ O ₅ = N ₂ O ₄ + 1/2O ₂	1	4,6·10 ¹³	103,5	10	0,4	1000
4	N ₂ O ₄ = 2NO ₂	1	1·10 ¹⁶	54,4	5	0,61	500
5	C ₂ H ₅ Br = C ₂ H ₄ + HBr	1	7,2·10 ¹²	218,0	10	0,8	1200
6	C ₂ H ₃ Cl ₃ = C ₂ H ₂ Cl ₂ + HCl	1	3,2·10 ¹²	201,0	5	0,5	400

1	2	3	А, дм ³ / (моль·с)	5	6	7	8
7	$H_2 + C_2H_4 = C_2H_6$	2	$4 \cdot 10^{10}$	180,5	13	0,82	500
8	$H_2 + I_2 = 2HI$	2	$1,6 \cdot 10^{11}$	165,5	11	0,93	430
9	$HI + CH_3I = CH_4 + I_2$	2	$2 \cdot 10^{11}$	140,0	10	1,0	400
10	$2HI = H_2 + I_2$	2	$9,2 \cdot 10^{10}$	186,4	15	1,12	600
11	$2NO_2 = 2NO + O_2$	2	$9,4 \cdot 10^9$	112,6	11	1,26	370
12	$C_4H_8 + HBr = C_4H_9Br$	2	$1,6 \cdot 10^7$	94,2	12	0,74	300
13	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	2	$4 \cdot 10^{10}$	180,5	10	0,50	400
14	$I_2 + H_2 = 2HI$	2	$1,6 \cdot 10^{11}$	165,5	15	0,75	450
15	$HBr + C_4H_8 = C_4H_9Br$	2	$1,6 \cdot 10^7$	94,2	10	0,95	400
16	$CH_3I + HI = CH_4 + I_2$	2	$2 \cdot 10^{11}$	140,0	15	0,5	500

Выполняя расчеты, следует обратить внимание на определение размерности константы скорости.

Задача 6. В таблице 7 приведены значения давлений пара веществ (P_1 и P_2) при температурах (t_1 , °С и t_2 , °С). Рассчитать удельную теплоту испарения веществ.

Таблица 7

Значения давлений пара

№	Вещество	t_1 , °С	t_2 , °С	P_1 , кПа	P_2 , кПа
1	NH ₄ OH	70,0	87,9	7,999	26,66
2	CCl ₄	23,0	38,3	13,33	26,66
3	CHCl ₃	10,4	25,9	13,33	26,66
4	HCOOH	24,0	32,4	5,333	7,999
5	CH ₃ OH	49,9	64,5	53,33	101,32
6	CHCl ₂ COOH	82,6	96,3	1,333	2,666
7	CH ₂ ClCOOH	81,0	94,2	1,333	2,666
8	CH ₃ COOH	63,0	80,0	13,33	53,33
9	C ₂ H ₅ OH	19	26,0	5,333	7,999
10	CH ₃ COCH ₃	22,7	39,5	26,66	53,33
11	CH ₃ CH ₂ COOH	28,0	39,7	0,667	1,333
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	43,5	52,8	7,999	13,33
13	CH ₂ OHCH ₂ OH	198,0	208,0	5,333	7,999
14	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	49,8	61,5	0,667	1,333
15	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	41,5	53,4	2,666	5,333
16	C ₆ H ₅ N	75,0	95,6	26,66	53,33
17	C ₆ H ₅ Br	40,0	53,8	1,333	2,666
18	C ₆ H ₅ Cl	78,1	90,8	7,999	13,33
19	C ₆ H ₅ I	50,6	64,0	0,667	1,333
20	C ₆ H ₅ NO ₂	84,9	99,3	0,667	1,333

Задача 7. По данным, приведенным в таблице 8, для водных растворов рассчитать величину, указанную в последнем столбце таблицы.

Таблица 8

Данные для расчета

№	Вещество А	m_A , г	m_{H_2O} , г	Искомая величина	
1	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	1,17	200	Температура замерзания $T_{зам.}$ (криоскопическая по- стоянная воды $K = 1,86$ $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$)	
2	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	1,80	100		
3	Глицерин $C_3H_8O_3$	0,90	100		
4	Мочевина CH_4N_2O	1,20	200		
5	Тиомочевина CH_4N_2S	1,90	200		
№	$\Delta T_{кип}$	m_A , г	m_{H_2O} , г	Искомая величина	
6	0,052	3,42	100	Молярная масса M (эбулиоскопическая постоянная воды $E = 0,52$ $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$)	
7	0,052	3,60	200		
8	0,260	4,60	200		
9	0,052	0,90	100		
10	0,104	2,40	200		
№	Вещество А	m_A , г	m_{H_2O} , г	Плотность рас- твора ρ , $\text{кг}/\text{дм}^3$	Искомая величина
11	Этанол C_2H_6O	4,6	100	0,9900	Осмотиче- ское давле- ние π ($T = 298 \text{ K}$)
12	Глицерин $C_3H_8O_3$	9,0	100	1,0200	
13	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	1,8	100	1,0058	
14	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	3,42	100	1,0139	
15	Метанол CH_4O	6,4	200	0,9931	

Задача 8. 1. Смесь состоит из m_A (г) компонента А и m_B (г) компонента В и находится при температуре t_1 ($^{\circ}\text{C}$) (см. таблицу 9). Определить:

- температуру начала кипения смеси;
- состав первого пузырька пара;
- температуру конца кипения смеси;
- состав последней капли жидкости.

2. Смесь указанного состава нагрели до температуры t_2 ($^{\circ}\text{C}$). Определить:

- количество равновесных фаз;
- состав равновесных фаз;
- число степеней свободы.

3. Образуется ли в данной системе азеотропная смесь?

Диаграммы состояния систем приведены на рис. 1 и рис. 2 (стр. 26-27).

Данные для расчета

№	Вещество А	Вещество В	m_A , г	m_B , г	t_1 , °С	t_2 , °С
1	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	154	46	62,5	65
2	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	154	69	62,0	67
3	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	462	46	61,0	65
4	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	77	46	63,0	70
5	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	77	69	64,0	72
6	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	693	23	62,0	70
7	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	154	414	62,5	75
8	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	308	92	63,0	65
9	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	231	23	64,0	65
10	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	154	92	61,0	70
11	H ₂ O	CH ₃ COOH	18	60	100	106
12	H ₂ O	CH ₃ COOH	18	90	100	107
13	H ₂ O	CH ₃ COOH	27	60	100	104
14	H ₂ O	CH ₃ COOH	18	240	100	111
15	H ₂ O	CH ₃ COOH	18	540	100	114
16	H ₂ O	CH ₃ COOH	36	120	100	106
17	H ₂ O	CH ₃ COOH	54	120	100	104
18	H ₂ O	CH ₃ COOH	36	180	100	107
19	H ₂ O	CH ₃ COOH	54	720	100	111
20	H ₂ O	CH ₃ COOH	9	270	100	114
21	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	154	138	62,0	72
22	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	462	414	61,0	70
23	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	231	207	63,0	72
24	CCl ₄	C ₂ H ₅ OH	308	276	64,0	70
25	H ₂ O	CH ₃ COOH	180	600	100	106

Задача 9. По данным, приведенным в таблице 10, для водных растворов слабых электролитов рассчитать величины, указанные в последнем столбце таблицы 10.

Таблица 10

Данные для расчета

№	Вещество А	C , моль/дм ³	K_d	Искомая величина
1	Синильная кислота HCN	0,020	$7,20 \cdot 10^{-6}$	Степень диссоциации α , молярная электрическая проводимость λ , водородный показатель - рН среды
2	Азотистая кислота HNO ₂	0,007	$3,20 \cdot 10^{-4}$	
3	Плавиковая кислота HF	0,005	$6,80 \cdot 10^{-4}$	
4	Муравьиная кислота HCOOH	0,002	$1,77 \cdot 10^{-4}$	
5	Уксусная кислота CH ₃ COOH	0,008	$1,76 \cdot 10^{-5}$	
6	Пропионовая к-та CH ₃ CH ₂ COOH	0,005	$1,34 \cdot 10^{-5}$	
7	Масляная к-та CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	0,025	$1,51 \cdot 10^{-5}$	

№	Вещество А	С, моль/дм ³	К _д	Искомая величина	
8	Изомасляная к-та (СН ₃) ₂ СНСООН	0,030	1,42·10 ⁻⁵	Степень диссоциации α, молярная электрическая проводимость λ, водородный показатель - рН среды	
9	Бензойная к-та С ₆ Н ₅ СООН	0,02	6,14·10 ⁻⁵		
10	Хлоруксусная к-та СН ₂ СlСООН	0,004	1,36·10 ⁻³		
11	Фторуксусная к-та СН ₂ FСООН	0,006	2,61·10 ⁻³		
12	Гидроксид аммония NH ₄ OH	0,015	1,77·10 ⁻⁵		
13	Метиламин СН ₃ NH ₃ OH	0,025	4,24·10 ⁻⁴		
14	Диметиламин (СН ₃) ₂ NH ₂ OH	0,030	6,0·10 ⁻⁴		
15	Триметиламин (СН ₃) ₃ NHOH	0,040	6,31·10 ⁻⁵		
№	Вещество А	С, моль/дм ³	κ, См·м ⁻¹		Искомая величина
16	Иодная к-та НlO ₄	0,020	0,542		Степень диссоциации α, константа диссоциации К _{дис} , водородный показатель - рН среды
17	Хлористая кислота НСlO ₂	0,030	0,542		
18	Хлоруксусная к-та СН ₂ СlСООН	0,040	0,267		
19	Уксусная к-та СН ₃ СООН	0,035	0,031		
20	Метиламин СН ₃ NH ₃ OH	0,025	0,084		
21	Диметиламин (СН ₃) ₂ NH ₂ OH	0,045	0,130		
22	Триметиламин (СН ₃) ₃ NHOH	0,090	0,059		
23	Плавиновая кислота HF	0,025	0,167		
24	Муравьиная кислота НСООН	0,015	0,066		
25	Гидроксид аммония NH ₄ OH	0,020	0,036		

Примечание. Данные о подвижности ионов приведены в таблице 2 приложения.

Задача 10. Для гальванического элемента, составленного из электродов Pt|А, В и Pt|С, Д, при активностях ионов α_А, α_В, α_С, α_Д, приведенных в таблице 11 и таблице 3 приложения, при Т = 298 К необходимо:

1. Вычислить электродные потенциалы по уравнению Нернста.
2. Привести условную запись гальванического элемента, составленного из указанных электродов.
3. Вычислить ЭДС (Е) этого элемента.
4. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе при его работе.
5. Вычислить константу равновесия (К_а) этой реакции.

Таблица 11

Исходные данные

№	А	В	С	Д	α _А	α _В	α _С	α _Д
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	U ⁴⁺	U ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,1	0,01	0,01	0,1
2	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	0,001	0,001	0,001	0,001
3	V ³⁺	V ²⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	0,1	0,01	0,01	0,1
4	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	0,001	0,001	0,001	0,001

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	Cu^{2+}	Cu^+	Co^{3+}	Co^{2+}	0,1	0,01	0,01	0,1
6	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tl^{3+}	Tl^{2+}	0,001	0,001	0,001	0,001
7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	U^{4+}	U^{3+}	0,001	0,001	0,001	0,001
8	I_3^-	I^-	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,1	0,01	0,01	0,1
9	Fe^{3+}	Fe^{2+}	V^{3+}	V^{2+}	0,001	0,001	0,001	0,001
10	Pu^{4+}	Pu^{3+}	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,1	0,01	0,01	0,1
11	Tl^{3+}	Tl^+	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,001	0,001	0,001	0,001
12	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Cu^{2+}	Cu^+	0,1	0,01	0,01	0,1
13	Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,1	0,01	0,01	0,1
14	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	I_3^-	I^-	0,001	0,01	0,01	0,001
15	U^{4+}	U^{3+}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	0,1	0,01	0,01	0,1
16	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,1	0,01	0,01	0,1
17	V^{3+}	V^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,01	0,001	0,001	0,01
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,1	0,1	0,1	0,1
19	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,1	0,01	0,01	0,1
20	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,01	0,001	0,001	0,01
21	U^{4+}	U^{3+}	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,1	0,01	0,01	0,1
22	Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	0,1	0,01	0,01	0,1
23	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,01	0,001	0,001	0,01
24	Pu^{4+}	Pu^{3+}	Cu^{2+}	Cu^+	0,1	0,01	0,01	0,1
25	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	0,01	0,001	0,001	0,01

Задача 11. Вычислить удельную поверхность в системе А, средний диаметр сферических частиц в которой равен d , а плотность - ρ (таблица 12).

Таблица 12

Исходные данные

№ вариантов	Система А	$d \cdot 10^7$, м	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
1	Гидрозоль золота	0,1	19,0
2	Гидрозоль диоксида титана	0,27	3,8
3	Гидрозоль серебра	0,7	10,5
4	Аэрозоль хлорида аммония	4,5	1,5
5	Суспензия кварца	3,4	2,4
6	Гидрозоль сульфида мышьяка	0,11	3,43
7	Суспензия каолина	5,0	2,5
8	Суспензия силикагеля	4,1	2,2
9	Суспензия непористой сажи	4,4	1,7
10	Пылевидное топливо	7,5	1,8
11	Эмульсия бензола	5,0	0,86
12	Водяной туман	0,2	1,0
13	Суспензия железного сурика	20,0	3,9
14	Суспензия цеолита	42,0	2,1

Задача 12. Вычислить средний диаметр частиц в системе А, если удельная поверхность в ней равна $S_{уд}$, а плотность частиц - ρ (таблица 13).

Таблица 13

Исходные данные

№ вариантов	Система А	$S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
1	Суспензия цеолита	2,86	2,1
2	Водяной туман	3,10	1,0
3	Гидрозоль золота	31,50	19,0
4	Аэрозоль хлорида аммония	21,10	1,5
5	Суспензия кварца	1,25	2,4
6	Золь берлинской лазури	152,0	1,90
7	Суспензия железного сурика	0,75	3,9
8	Золь гидроксида железа	125,0	2,4
9	Суспензия гидроксида железа	1,45	2,4
10	Гидрозоль кремнезема	11,10	2,7
11	Суспензия каолина	1,44	2,5

Задача 13. По экспериментальным данным адсорбции адсорбтива А на адсорбенте В, представленным в таблице 14, построить изотерму адсорбции при температуре Т (К). Графическим путем определить константы уравнения Ленгмюра (α_{∞} и К).

Таблица 14

Экспериментальные данные адсорбции

№	А	В	Т, К	Экспериментальные данные						
				$P \cdot 10^{-2}$, Па						
1	паров воды	силикагеле	298	$P \cdot 10^{-2}$, Па	3,0	4,7	7,7	11,7	14,0	17,8
				α , моль/кг	4,4	6,3	9,2	11,7	13,2	14,9
2	бензола	саже	273	P , Па	1,0	1,3	1,7	2,5	6,7	
				$\alpha \cdot 10^2$, моль/кг	1,6	1,9	2,6	3,5	7,6	
3	азота	угле	200	$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,9	6,1	18,0	33,7	68,9	
				α , моль/кг	0,2	0,6	1,1	1,5	1,8	
4	метана	саже	113	$P \cdot 10^{-2}$, Па	0,4	0,7	1,2	1,6	2,8	7,3
				$\alpha \cdot 10^3$, моль/кг	7,5	15	30	50	80	100
5	бензола	саже	290	P , Па	1,0	1,3	1,7	2,5	6,7	
				$\alpha \cdot 10^3$, кг/кг	1,2	1,5	2,0	2,7	5,9	
6	СО ₂	угле	298	$P \cdot 10^{-2}$, Па	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
				$\alpha \cdot 10^3$, кг/м ²	32,6	70,0	91,0	102,0	107,3	108
7	СО ₂	цеолите	298	$P \cdot 10^{-2}$, Па	1,0	5,0	10,0	30,0	75	100
				$\alpha \cdot 10^3$, кг/кг	35	86	112	152	174	178

Окончание табл. 14

№	А	В	Т, К	Экспериментальные данные						
				$P \cdot 10^{-2}$, Па	$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг					
8	паров воды	силикагеле	270	$P \cdot 10^{-2}$, Па	3,0	4,7	7,7	11,7	14,0	17,8
				$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг	8,0	11,3	16,6	21,0	23,8	26,8
9	метана	саже	150	$P \cdot 10^{-2}$, Па	1,2	2,1	3,6	5,3	10,5	27,1
				$\alpha \cdot 10^3$, моль/кг	7,5	15	30	50	80	100
10	азота	угле	220	$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,9	6,1	18,0	33,7	68,9	
				$\alpha \cdot 10^3$, м ³ /кг	5,1	14,3	23,6	32,7	40,8	
11	стеариновой кислоты	порошке стали	298	$C \cdot 10^5$, моль/л	1	2	4	7	10	15
				$\alpha \cdot 10^3$, кг/кг	0,79	0,86	1,00	1,17	1,30	1,47
12	паров бензола	угле	298	$C \cdot 10^2$, ммоль/л	0,25	1,16	2,32	4,64	8,76	17,5
				α , ммоль/г	0,25	1,05	1,88	2,93	3,67	4,20

Задача 14. По экспериментальным данным адсорбции адсорбтива А на адсорбенте В, представленным в таблице 15, построить изотерму адсорбции при температуре Т (К). Графическим путем определить константы эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Таблица 15

Экспериментальные данные адсорбции

№	А	В	Т, К	Экспериментальные данные						
				$P \cdot 10^{-3}$, Па	$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг					
1	СО ₂	угле	293	$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,0	4,5	10,0	14,4	25,0	45,2
				$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг	3,2	6,7	9,6	11,7	14,5	17,7
2	СО ₂	угле	544	$P \cdot 10^{-2}$, Па	2,0	5,0	10	15	20	
				$\alpha \cdot 10^3$, кг/кг	20,3	31,6	44	53,5	61,5	
3	СО	угле	315	Р, мм.рт.ст	2,6	4,0	7,2	11,7	14,8	18,7
				α , см ³ /г	16,2	19,4	25,7	31,7	37,6	43,4
4	криптона	твердом катализаторе	350	Р, Па	13,2	23,9	49,1	75,7	91,2	
				$\alpha \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,27	1,50	1,76	1,90	1,98	
5	паров воды	угле	293	$P \cdot 10^{-2}$, Па	10,0	12,5	17,3	20,0	23,3	
				α , моль/кг	4,0	6,8	14,8	20,2	28,5	
6	паров воды	угле	293	$P \cdot 10^{-3}$, Па	1,13	1,47	3,16	2,82	3,55	
				α , моль/кг	5,2	10,0	25,1	41,7	72,4	
7	этана	цеолите	298	$P \cdot 10^{-3}$, Па	10,0	13,0	15,0	18,0	20,0	
				α , моль/кг	2,37	2,45	2,53	2,57	2,63	

Окончание табл. 15

№	А	В	Т, К	Экспериментальные данные						
---	---	---	------	--------------------------	--	--	--	--	--	--

8	этана	цео- лите	298	$P \cdot 10^{-2}$, Па	11,2	15,8	25,1	39,8	44,7	
				α , моль/кг	1,70	1,79	1,91	2,04	2,09	
9	метана	саже	113	P , Па	70,5	115,7	158,3	223,9	263,0	
				α , ммоль/кг	15	30	50	80	100	
10	метана	саже	120	P , Па	45,7	50,1	53,7	63,1	72,4	
				α , ммоль/кг	7,9	9,1	10,0	12,6	15,8	
11	метана	угле	120	P , Па	41,7	57,5	61,7	70,8	85,1	
				α , ммоль/кг	7,1	11,2	12,3	15,1	20,0	
12	азота	цеоли- те	471	$P \cdot 10^{-2}$, Па	2,0	2,8	3,1	4,2	5,3	
				$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг	2,78	3,20	3,34	3,79	4,18	
13	азота	цеоли- те	471	$P \cdot 10^{-2}$, Па	5,9	6,4	7,6	8,1	9,7	
				$\alpha \cdot 10^2$, кг/кг	4,37	4,53	4,86	5,00	5,39	

Задача 15. Для гидрофобного золя вещества А, полученного при взаимодействии избытка вещества В с веществом С (см. таблицу 16), составить формулу мицеллы, указать знак заряда коллоидной частицы, изобразить графически изменение потенциала в пределах двойного электрического слоя, показать на графике величину электрокинетического потенциала.

Таблица 16

Исходные данные

№	А	В	С
1	AgCl	KCl	AgNO ₃
2	AgCl	AgNO ₃	KCl
3	AgJ	KJ	AgNO ₃
4	AgJ	AgNO ₃	KJ
5	AgBr	KBr	AgNO ₃
6	AgBr	AgNO ₃	KBr
7	BaSO ₄	Ba(NO ₃) ₂	K ₂ SO ₄
8	BaSO ₄	K ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂
9	Fe(OH) ₃	FeCl ₃	H ₂ O, (NH ₄) ₂ CO ₃
10	Al(OH) ₃	AlCl ₃	H ₂ O, (NH ₄) ₂ CO ₃
11	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]
12	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	FeCl ₃
13	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	CuCl ₂	K ₄ [Fe(CN) ₆]
14	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	K ₄ [Fe(CN) ₆]	CuCl ₂
15	FePO ₄	FeCl ₃	Na ₂ HPO ₄
16	AlPO ₄	AlCl ₃	Na ₂ HPO ₄
17	Ag ₃ PO ₄	AgNO ₃	Na ₂ HPO ₄
18	Cr(OH) ₃	CrCl ₃	H ₂ O, (NH ₄) ₂ CO ₃
19	MnO ₂	KMnO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃

Окончание табл. 16

№	А	В	С
---	---	---	---

20	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
21	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
22	$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
23	$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
24	ZnS	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
25	ZnS	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnSO_4

Задача 16. Порог коагуляции гидрозоля вещества А под действием электролита В равен $\gamma_{\text{к}}$ (см. таблицу 17). С помощью правила Шульце-Гарди для этого золя рассчитать пороги коагуляции электролитами С, Д, Е.

Таблица 17

Данные для расчета

№	А	Заряд кол. частицы	В	$\gamma_{\text{к}} \cdot 10^2$, моль/л	С	Д	Е
1	AgCl	–	KNO_3	4,3	CaCl_2	NaCl	Na_3PO_4
2	AgJ	+	KCl	2,8	ZnSO_4	K_3PO_4	AlCl_3
3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	+	KCl	9,25	CuSO_4	Na_3PO_4	NaNO_3
4	AgJ	–	NaCl	14,2	CuSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
5	Fe_2O_3	+	NaCl	1,18	KNO_3	Na_2SO_4	K_3PO_4
6	Al_2O_3	+	NaCl	5,2	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	K_2SO_4	NaNO_3
7	As_2O_3	–	KCl	4,9	CuCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Na_2SO_4
8	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	+	NaCl	15,1	KNO_3	CuSO_4	Na_3PO_4
9	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	–	KCl	11,1	KNO_3	CaCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
10	Ag	+	KCl	9,2	CuSO_4	NaNO_3	K_3PO_4
11	MnO_2	–	NaCl	10,3	NaBr	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	AlCl_3
12	AgCl	+	NaCl	14,0	CuSO_4	Na_3PO_4	NaNO_3
13	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+	NaCl	16,1	Na_2SO_4	K_3PO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
14	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	–	KCl	17,1	Na_2SO_4	CaCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
15	FePO_4	+	NaCl	14,3	Na_3PO_4	K_2SO_4	CaCl_2
16	FePO_4	–	KCl	12,3	K_3PO_4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	AlCl_3
17	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+	NaCl	15,1	KBr	K_2SO_4	Na_3PO_4
18	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	–	KCl	16,3	NaCl	CuSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
19	AlPO_4	–	KCl	12,4	K_2SO_4	AlCl_3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
20	AlPO_4	+	NaCl	8,4	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	CuSO_4	NaNO_3
21	BaSO_4	+	NaCl	10,6	K_2SO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Na_3PO_4
22	BaSO_4	–	KCl	12,5	NaCl	CuSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
23	Au	–	NaCl	16,7	KCl	CuSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

№	А	Заряд кол. частицы	В	$\gamma_k \cdot 10^2$, моль/л	С	Д	Е
24	AgBr	+	KCl	15,6	Al(NO ₃) ₃	Na ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄
25	AgBr	-	NaCl	12,8	Al(NO ₃) ₃	CuSO ₄	KCl

Задача 17. По данным вискозиметрических определений характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ВМС и значениям констант K и α уравнения Марка-Хаувинка рассчитать молекулярную массу полимера (см. таблицу 18).

Таблица 18

Данные для расчета

№	Полимер (ВМС)	Растворитель	$[\eta]$	$K \cdot 10^4$	α
1	Полиэтилен	Декалин	1,71	10,5	0,63
2	Полипропилен	Декалин	0,45	1,0	0,80
3	Полиизобутилен	Толуол	1,22	8,7	0,56
4	Полибутадиен	Бензол	1,41	1,0	0,77
5	Бутилкаучук	Бензол	0,85	69,0	0,50
6	Полистирол	Циклогексан	0,27	8,2	0,50
7	Поливиниловый спирт	Вода	1,33	5,95	0,67
8	Полиакриламид	Вода	1,12	0,63	0,80
9	Полиметилметакрилат	Этилацетат	1,24	4,79	0,60
10	Поливинилацетат	Ацетон	1,44	2,80	0,67
11	Натуральный каучук	Толуол	0,28	2,80	0,67
12	Ацетилцеллюлоза	Ацетон	2,16	1,59	0,82
13	Метилцеллюлоза	Вода	2,02	2,80	0,62
14	Оксиэтилцеллюлоза	Вода	1,82	3,70	0,80
15	Полиметилметакрилат	Хлороформ	0,95	0,49	0,82
16	Натуральный каучук	Бензол	0,126	5	0,67
17	Поливинилацетат	Хлороформ	0,34	6,5	0,71
18	Поливинилацетат	Бензол	0,225	5,7	0,70
19	Нитроцеллюлоза	Ацетон	0,204	0,89	0,90
20	Полистирол	Толуол	0,105	17,0	0,69
21	Полиизобутилен	CCl ₄	1,8	3,6	0,64
22	Полиизобутилен	CCl ₄	4,3	2,9	0,68
23	Полибутадиен	Толуол	1,3	2,6	0,64
24	Полистирол	Бензол	2,4	3,7	0,62
25	Полиизобутилен	Диизобутилен	2,3	3,6	0,64

Термодинамические величины для простых веществ и соединений

Вещество в газообразном состоянии	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/моль·К
Br ₂	30,92	245,35	36,07
Cl ₂	0	223,0	33,84
F ₂	0	202,9	31,32
H ₂	0	130,6	28,83
I ₂	62,24	260,58	36,9
N ₂	0	191,5	29,10
O	249,18	160,95	21,90
O ₂	0	205,03	29,36
S ₂	129,1	227,7	32,47
CO	-110,5	197,4	29,15
CO ₂	-393,51	213,6	37,13
COCl ₂	-223,0	289,2	60,67
CS ₂	115,3	237,8	45,65
HBr	-35,98	198,40	29,16
HCl	-92,30	186,70	29,16
HF	-268,61	173,51	29,16
HI	25,94	206,30	29,16
H ₂ O	-241,84	188,74	33,56
H ₂ S	-20,15	205,64	33,93
NH ₃	-46,19	192,51	35,65
NO	90,37	210,62	29,83
NO ₂	33,89	240,45	37,11
N ₂ O ₄	9,37	304,3	78,99
NOCl	52,59	263,5	39,37
SO ₂	-296,9	248,1	39,87
SO ₂ Cl ₂	-358,7	311,3	77,4
SO ₃	-395,2	256,23	50,63
CH ₄	-74,85	186,19	35,79
C ₂ H ₂	226,75	200,8	43,93
C ₂ H ₄	52,28	219,4	43,63
CH ₃ COH	-166,0	264,2	54,64
C ₂ H ₅ OH	-235,3	282,0	73,6
CH ₃ F	-247,0	222,8	37,40
CH ₃ Cl	-82,0	233,5	40,71
CH ₃ Br	-35,6	245,8	42,4
CH ₃ I	20,5	253,0	44,1
CHCl ₃	-100,4	295,6	65,7
CCl ₄	-106,7	309,7	83,4
C ₂ H ₅ F	-297,0	364,8	58,6

Продолжение прил.

Окончание табл. 1

Вещество в газообразном состоянии	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/моль·К
C_2H_5Cl	105,0	274,8	62,3
CH_3NH_2	-28,03	241,6	51,7

Таблица 2

Молярная электрическая проводимость ионов
при бесконечном разбавлении в водных растворах при $T = 298 \text{ K}$

ИОН	λ_0 , $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$
Катионы:	
H^+	35,00
NH_4^+	7,37
$CH_3N^+H_3$ (метиламин)	5,87
$(CH_3)_2N^+H_2$ (диметиламин)	5,19
$(CH_3)_3N^+H$ (триметиламин)	4,73
Анионы:	
ClO_2^-	5,20
CN^-	7,80
F^-	5,54
IO_4^-	5,45
NO_2^-	7,20
OH^-	19,92
$HCOO^-$ (формиат)	5,46
CH_3COO^- (ацетат)	3,40
$C_2H_5COO^-$ (пропионат)	3,58
$C_6H_5COO^-$ (бензоат)	3,24
CH_2ClCOO^- (хлорацетат)	4,22
CH_2FCOO^- (фторацетат)	4,44
$CH_3(CH_2)_2COO^-$	3,51
$(CH_3)_2CHCOO^-$	3,42

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы
в водных растворах при $T = 298 \text{ K}$

№	Электрод	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
1	$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{U}^{4+} + e \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,607
2	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,406
3	$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{V}^{3+} + e \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
4	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{Pt})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
5	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+(\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
8	$\text{I}_3^-, \text{I}^-(\text{Pt})$	$\text{I}_3^- + 2e \rightarrow \text{I}^-$	+0,536
9	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
10	$\text{Pu}^{4+}, \text{Pu}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0,97
11	$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+(\text{Pt})$	$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^+$	+1,25
12	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
13	$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,81
14	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}(\text{Pt})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,02

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Программа курса физической и коллоидной химии.....	5
1. Рекомендации по изучению физической химии.....	12
1.1. Основы химической термодинамики.....	12
Контрольные вопросы.....	12
Примеры расчетов.....	13
1.2. Химическая кинетика и катализ.....	17
Контрольные вопросы.....	17
Примеры расчетов.....	18
1.3. Фазовые равновесия и учение о растворах.....	21
Контрольные вопросы.....	23
Примеры расчетов.....	24
1.4. Электрохимия.....	28
Контрольные вопросы.....	29
Примеры расчетов.....	30
2. Рекомендации по изучению коллоидной химии.....	34
2.1. Поверхностные явления и адсорбция.....	34
Контрольные вопросы.....	34
Примеры расчетов.....	35
2.2. Коллоидное состояние.....	39
Контрольные вопросы.....	39
2.3. Двойной электрический слой и электрокинетические явления.....	39
Контрольные вопросы.....	40
Пример расчета.....	40
2.4. Молекулярно-кинетические и оптические свойства.....	44
Контрольные вопросы.....	45
2.5. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем.....	45
Контрольные вопросы.....	46
Пример расчета.....	46
2.6. Структурообразование в дисперсных системах.....	47
Контрольные вопросы.....	48
2.7. Микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой.....	48
Контрольные вопросы.....	48
2.8. Системы с газообразной дисперсионной средой.....	49
Контрольные вопросы.....	49
2.9. Коллоидные поверхностно-активные вещества.....	49
Контрольные вопросы.....	50

2.10. Физико-химические свойства полимеров и их растворов.....	50
Контрольные вопросы.....	50
Пример расчета.....	51
3. Выполнение контрольной работы.....	52
Приложение.....	67

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Физическая и коллоидная химия

Методические указания
для студентов заочной формы обучения

Составители:

Розаленок Нина Васильевна,
Молдагулова Наталья Евгеньевна,
Ульрих Елена Викторовна

Зав. редакцией *И.Н. Журина*

Редактор *Н.В. Шишкина*

Технический редактор *Т.В. Васильева*

Художественные редакторы: *Л.П. Токарева, Л.Ю. Леонова*

ЛР № 020524 от 02.06.97

Подписано в печать 21.11.07. Формат 60x84^{1/16}

Бумага типографская. Гарнитура Times

Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 600 экз.

Заказ № 152

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД № 44-09 от 10.10.99

Отпечатано в лаборатории множительной техники
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52