

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия
ветеринарной медицины»

И. Ю. Постраш

**СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для студентов учреждений высшего образования
по специальности «Ветеринарная фармация»

Витебск
ВГАВМ
2017

УДК 541.1
ББК 24.5
П63

Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений

Автор:

кандидат биологических наук, доцент *И. Ю. Постраш*

Рецензенты:

доцент кафедры физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, доцент *А. И. Клындюк*; доцент кафедры химии Белорусской государственной сельскохозяйственной академии, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*

Постраш, И. Ю.

П63 Сборник задач по физической и коллоидной химии : учеб.
пособие для студентов учреждений высшего образования по
специальности «Ветеринарная фармация» / И. Ю. Постраш. –
Витебск : ВГАВМ, 2017. – 220 с.

ISBN 978-985-591-038-2.

Учебное пособие написано в соответствии с программой по физической и коллоидной химии для высших учебных заведений по специальности «Ветеринарная фармация». Основная задача, решаемая автором, – помощь студентам в практическом освоении курса по физической и коллоидной химии. Пособие включает в себя краткий теоретический курс, примеры решения задач с подробным объяснением по каждой теме, задачи для самостоятельного решения, а также необходимый справочный материал.

**УДК 541.1
ББК 24.5**

ISBN 978-985-591-038-2

© УО «Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.	
ТЕРМОХИМИЯ	9
1.1. Термодинамические параметры и функции системы.....	9
1.2. Теплоемкость.....	11
1.3. Первый закон термодинамики.....	13
1.4. Законы термохимии.....	17
1.5. Задачи.....	26
Раздел 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.	
НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ	31
2.1. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия.....	31
2.2. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Направленность процессов.....	39
2.3. Задачи.....	42
Раздел 3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО	
РАВНОВЕСИЯ	45
3.1. Химическое равновесие.....	45
3.2. Уравнение изотермы химической реакции.....	48
3.3. Влияние температуры на константу равновесия.....	49
3.4. Задачи.....	51
Раздел 4. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ	55
4.1. Правило фаз Гиббса.....	55
4.2. Фазовые превращения.....	55
4.3. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды.....	58
4.4. Диаграммы плавкости бинарных систем.....	60
4.5. Задачи.....	63
Раздел 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ	66
5.1. Растворы. Способы выражения состава растворов.....	66
5.2. Классификация жидких систем.....	67
5.3. Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге.....	67
5.4. Ограниченно смешивающиеся жидкости.....	72
5.5. Взаимно нерастворимые жидкости. Перегонка с водяным паром.....	73
5.6. Трехкомпонентные системы. Экстракция.....	74
5.7. Задачи.....	77

Раздел 6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ	80
6.1. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.....	80
6.2. Свойства растворов электролитов.....	83
6.3. Водородный показатель.....	89
6.4. Буферные растворы.....	91
6.5. Гидролиз солей.....	95
6.6. Произведение растворимости малорастворимого электролита.....	99
6.7. Задачи.....	102
Раздел 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	105
7.1. Понятие об электрической проводимости.....	105
7.2. Скорость движения и числа переноса ионов.....	107
7.3. Задачи.....	111
Раздел 8. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА	113
8.1. Электродные потенциалы.....	113
8.2. Электродвижущая сила гальванического элемента.....	115
8.3. Окислительно-восстановительные электроды.....	118
8.4. Термодинамика электродных процессов.....	120
8.5. Задачи.....	123
Раздел 9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	126
9.1. Понятие о скорости реакции.....	126
9.2. Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций.....	126
9.3. Влияние температуры на скорость реакций.....	129
9.4. Энергия активации реакции.....	131
9.5. Катализ.....	133
9.6. Задачи.....	135
Раздел 10. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. АДСОРБЦИЯ	138
10.1. Дисперсные системы. Классификация.....	138
10.2. Поверхностные явления. Адсорбция.....	139
10.3. Теории адсорбции.....	146
10.4. Задачи.....	153
Раздел 11. ХРОМАТОГРАФИЯ	156
11.1. Понятие о хроматографии. Классификация хроматографических методов анализа.....	156
11.2. Ионообменная хроматография.....	156

11.3. Хроматограмма и количественный анализ смесей.....	159
11.4. Задачи.....	164
Раздел 12. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.....	167
12.1. Строение мицеллы.....	167
12.2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов.....	168
12.3. Оптические свойства коллоидных растворов.....	170
12.4. Электрические свойства коллоидных растворов.....	172
12.5. Устойчивость коллоидных систем.....	174
12.6. Задачи.....	176
Раздел 13. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	178
13.1. Понятие о высокомолекулярных соединениях.....	178
13.2. Свойства растворов высокомолекулярных соединений.....	180
13.3. Задачи.....	185
Раздел 14. РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	187
14.1. Понятие о поверхностно-активных веществах.....	187
14.2. Критическая концентрация мицеллообразования.....	189
14.3. Задачи.....	190
Раздел 15. РАЗНЫЕ КЛАССЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	192
15.1. Аэрозоли.....	192
15.2. Суспензии.....	193
15.3. Эмульсии.....	195
15.4. Пены.....	195
15.5. Задачи.....	198
ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ.....	199
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	207
ЛИТЕРАТУРА.....	217

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БЭТ (теория) – Брунауэра–Эммета–Теллера (теория);
ВМС – высокомолекулярное соединение;
ВЖК – высшая жирная кислота;
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;
ДС – дисперсионная среда;
ДФ – дисперсная фаза;
ДЭС – двойной электрический слой;
ИЭТ – изоэлектрическая точка;
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ПИВ – поверхностно-инактивное вещество;
ПНВ – поверхностно-неактивное вещество;
СОЭ – скорость оседания эритроцитов;
ЭДС – электродвижущая сила.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия – наука об общих законах строения и превращениях веществ в ходе различных процессов. Она объясняет химические явления с помощью теоретических и экспериментальных физических методов. Среди других химических наук физическая химия занимает особое место, так как является для них теоретической основой.

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем, которые повсеместно присутствуют в виде неорганических и органических объектов окружающего нас мира: в природе, промышленности, биологии, медицине и т.д. В настоящее время коллоидная химия переживает подъем в связи с появлением новых направлений, в том числе успешно развивается коллоидная химия нанодисперсных систем.

В процессе изучения дисциплины «Физическая и коллоидная химия» студенты приобретают знания о строении и свойствах различных систем, получают теоретическое обоснование и разъяснение физико-химических явлений, с которыми приходится встречаться в фармации, знакомятся с современными физико-химическими методами анализа и их практическим использованием.

Умение применять теоретические знания на практике в виде выполнения упражнений и решения задач является важным аспектом при изучении любой дисциплины.

Данное учебное пособие представляет собой сборник задач и составлено в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для высших учебных заведений по специальности 1 – 74 03 05 «Ветеринарная фармация».

В сборнике представлены задачи и примеры решения задач по всем разделам дисциплины. С целью систематизации и закрепления знаний, а также осознанного решения задач, в начале каждой темы кратко изложены основные теоретические аспекты, приведены необходимые формулы.

Задачи подобраны различного уровня сложности, что позволит преподавателю осуществить дифференцированный подход в процессе обучения.

Справочный материал представлен в приложении в виде таблиц, которые при необходимости могут быть использованы для получения недостающих в условии задачи данных, и приучают студента пользоваться справочной литературой.

Необходимость такого рода пособия очевидна, т.к. большая часть материала данной дисциплины представлена формулами, которыми надо уметь пользоваться. К сожалению, студент не всегда в состоянии справиться с решением задач самостоятельно, а отсутствие задачник по физической и коллоидной химии, адаптированных под вышеназванную учебную программу, привело к появлению данного пособия.

Выражаю искреннюю признательность рецензентам: доценту кафедры физической и коллоидной химии БГТУ, кандидату химических наук Андрею Ивановичу Клындюку и доценту кафедры химии БГСХА, кандидату

сельскохозяйственных наук Ольге Владимировне Поддубной за многочисленные ценные советы и замечания, которые были, безусловно, очень полезны в процессе подготовки рукописи к изданию в настоящем виде.

Также с благодарностью приму замечания и пожелания читателей по оформлению и содержанию данного пособия, которые будут учтены в дальнейшей работе.

Надеюсь, что задачник будет полезен как студентам, изучающим физическую и коллоидную химию, так и преподавателям.

РЕПОЗИТОРИЙ УО ВГАВМ

Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

1.1. Термодинамические параметры и функции системы

Термодинамика – раздел физики, который изучает взаимные превращения различных видов энергии, состояния равновесия и их зависимость от различных факторов, а также направление и предел протекания самопроизвольных процессов. Особенностью термодинамического подхода является его применимость только к макроскопическим системам. Методы термодинамики широко используются в различных науках, в том числе в химии; термодинамика является одним из основных разделов физической химии.

Рассмотрим основные понятия, используемые в термодинамике.

Система – это вещество или смесь веществ, отделенная от окружающей среды поверхностью раздела.

Системы бывают открытые, закрытые и изолированные.

Открытые системы обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (растения, животные).

Закрытые системы обмениваются с окружающей средой только энергией (вода в закрытом сосуде).

Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Полностью изолированных систем в природе не существует.

Каждая система в любой момент времени характеризуется набором термодинамических величин, которые подразделяют на две группы: параметры состояния системы и функции состояния системы.

Параметры состояния можно непосредственно измерить (температура, давление, объем, плотность, концентрация, теплоемкость вещества и др.). Параметры состояния взаимосвязаны. Например, для идеального газа связь между параметрами выражается **уравнением Менделеева–Клапейрона**:

$$pV = nRT, \quad (1.1)$$

где p – давление газа, кПа;

V – объем газа, дм^3 ;

n – количество вещества, моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$;

T – абсолютная температура, К.

Параметры состояния делят на *интенсивные* и *экстенсивные*.

Значения интенсивных параметров не зависят от массы вещества, например, интенсивными параметрами являются температура (T), теплоемкость вещества (C), плотность вещества (ρ).

Значения экстенсивных параметров зависят от массы вещества и обладают свойством аддитивности (значения параметра отдельных частей системы суммируются). Экстенсивными параметрами являются объем (V), масса (m), количество вещества (n).

Термодинамические величины, которые нельзя непосредственно измерить и которые зависят от параметров состояния, называются *функциями состояния системы*. Функциями состояния системы являются: внутренняя энергия системы (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), энергия Гельмгольца (F).

Совокупность всех термодинамических параметров характеризует состояние системы. Если параметры состояния одинаковы во всех точках системы и постоянны во времени, то наблюдается состояние *термодинамического равновесия*. Если изменить один из параметров, например давление или температуру, то в системе будет протекать *термодинамический процесс*, который может быть обратимым и необратимым.

В результате осуществления термодинамически обратимого процесса система бесконечно медленно переходит из одного равновесного состояния в другое через ряд промежуточных равновесных состояний. Это абстрактный вариант, который используется для построения различных теорий, на практике не осуществляется.

Реально протекают термодинамически необратимые процессы. В необратимом процессе в системе остаются неисчезающие изменения. Как правило, необратимые процессы протекают самопроизвольно в сторону приближения к равновесному состоянию.

При протекании любых термодинамических процессов в системе совершаются определенные действия. Механический эквивалент всех действий, которые система производит в своем внешнем окружении, когда она переходит из одного состояния в другое, – это *энергия*.

Различают кинетическую энергию (энергию движения), потенциальную энергию (энергию положения) и внутреннюю энергию системы.

Внутренняя энергия системы является суммой всех видов энергий частиц, образующих данную систему (элементарных частиц, атомов, молекул, ионов и т.д.), за исключением кинетической и потенциальной энергии системы, как целого.

Процессы, протекающие без обмена энергией с внешней средой, обязательно сопровождаются изменением внутренней энергии системы.

Существует два основных способа обмена энергией между системой и окружающей средой:

- 1) посредством поглощения или выделения *теплоты*;
- 2) посредством совершения *работы* системой или над системой.

Теплота и работа не являются термодинамическими функциями системы, поэтому их значения зависят от способа перехода системы из одного состояния в другое, в то время как изменение термодинамических функций не зависит от пути протекания процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Передача энергии в виде работы происходит путем упорядоченного, направленного движения частиц, а передача энергии в виде теплоты осуществляется посредством хаотичного, неупорядоченного движения частиц, образующих систему. Тепло, которое поглощает или отдает система, зависит от теплоемкости веществ, образующих систему.

1.2. Теплоемкость

Теплоемкость (C) – это количество теплоты, необходимое для нагревания определенного количества вещества на 1 К.

В зависимости от единиц измерения различают удельную и молярную теплоемкость.

Удельная теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$C_{уд} = \frac{\delta Q}{m dT}, \quad (1.2)$$

где $C_{уд}$ – удельная теплоемкость вещества, Дж/(кг·К);
 δQ – бесконечно малое изменение теплоты, Дж;
 dT – бесконечно малое изменение температуры, К;
 m – масса вещества, кг.

Молярная теплоемкость – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{n dT}, \quad (1.3)$$

где C – молярная теплоемкость вещества, Дж/(моль·К);
 n – химическое количество вещества, моль.

Наиболее часто используют молярную теплоемкость. Тогда теплоту, поглощенную веществом, можно выразить через его молярную теплоемкость соотношением:

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (1.4)$$

где T_1 и T_2 – начальная и конечная температура системы, К.

Если теплоемкость постоянна в интервале температур T_1 – T_2 , тогда уравнения (1.3), (1.4) принимают вид:

$$C = \frac{Q}{n \Delta T}, \quad (1.5)$$

$$Q = n C \Delta T. \quad (1.6)$$

В зависимости от условий проведения процесса различают *изобарную* и *изохорную* теплоемкости.

Если процесс проводят при постоянном давлении, то теплоемкость называется *изобарной* и обозначается C_p :

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{ndT}, \quad (1.7)$$

где Q_p – теплота изобарного процесса, Дж.

Если нагревание проводят при постоянном объеме, то теплоемкость называется изохорной и обозначается Q_V :

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{ndT}, \quad (1.8)$$

где Q_V – теплота изобарного процесса, Дж.

Молярные изохорная и изобарная теплоемкости для газов связаны между собой соотношением **Майера**:

$$C_p - C_V = R, \quad (1.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Для жидкостей и твердых веществ изохорная и изобарная теплоемкости примерно равны:

$$C_p \approx C_V. \quad (1.10)$$

Если значение теплоемкости вещества неизвестно, то для одноатомных газов (инертные газы) значение молярной изохорной теплоемкости можно вычислить из соотношения:

$$C_V = (3/2)R. \quad (1.11)$$

Для двухатомных газов (N_2 , O_2) значение молярной изохорной теплоемкости можно вычислить из соотношения:

$$C_V = (5/2)R. \quad (1.12)$$

Каждое вещество характеризуется *стандартной молярной изобарной теплоемкостью* ($C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К)), которое представляет собой теплоемкость 1 моль вещества при *стандартных условиях* и температуре 298 К.

Стандартные условия протекания реакции подразумевают стандартные состояния всех участников реакции, т.е. состояния химически чистых веществ, находящихся под давлением 1 атм – для твердых и жидких веществ, или имеющих парциальное давление, равное 1 атм – для газов (считается, что газы идеальные).

Значения $C_{p,298}^\circ$ для некоторых веществ приведены в таблице 1 Приложения.

1.3. Первый закон термодинамики

Как правило, протекание любого термодинамического процесса в системе сопровождается изменением параметров и функций системы, т.е. изменяется внутренняя энергия системы, система может поглощать или выделять теплоту, а также совершать работу.

Изменения параметров системы связаны между собой **первым законом термодинамики**:

теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение этой системой работы над окружающей средой.

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.13)$$

где Q – теплота, сообщенная системе, Дж;

A – работа, совершаемая системой, Дж;

ΔU – изменение внутренней энергии системы, Дж.

Рассмотрим, как рассчитывается внутренняя энергия системы, количество теплоты, полученное системой, а также работа, которую может совершить система, в различных процессах: изохорном, изобарном, изотермическом, адиабатном на примере идеального газа.

1. *Изохорный процесс* – это процесс, который протекает при постоянном объеме. Работа расширения идеального газа в изохорном процессе равна нулю: $A = 0$.

Вся теплота, переданная системе в условиях изохорного процесса, идет на изменение внутренней энергии системы: $Q_V = \Delta U$.

Количество теплоты, поглощаемое или выделяемое системой, в изохорном процессе определяется по формуле:

$$Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (1.14)$$

Если не учитывать зависимость теплоемкости вещества от температуры, тогда уравнение (1.14) упрощается:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1), \quad (1.15)$$

где T_1 и T_2 – начальная и конечная температура системы, К.

2. *Изобарный процесс* – это процесс, который протекает при постоянном давлении. Работа расширения для идеального газа химическим количеством n в изобарном процессе равна:

$$A_p = p\Delta V = nR\Delta T, \quad (1.16)$$

где n – химическое количество газа, моль.

Подставляя это выражение в формулу (1.13), получим:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Сумма $U + pV$ является полной энергией системы и обозначается как *энтальпия* (H). Тогда вся теплота, переданная системе в условиях изобарного процесса, расходуется на изменение энтальпии системы:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Если процесс протекает в стандартных условиях ($p = 1$ атм), тогда функция состояния системы является стандартной, стандартное состояние обозначается верхним индексом «°». Тогда для реакции, протекающей при стандартных условиях:

$$Q_p^\circ = \Delta H^\circ. \quad (1.17)$$

Количество теплоты, поглощаемое или выделяемое системой, в изобарном процессе, проводимом в стандартных условиях, определяется по формуле:

$$Q_p^\circ = n \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT. \quad (1.18)$$

Если считать, что C_p° от температуры не зависит, то:

$$Q_p^\circ = nC_p^\circ(T_2 - T_1). \quad (1.19)$$

3. *Изотермический процесс* – это процесс, который протекает при постоянной температуре. В этом случае внутренняя энергия идеального газа не меняется: $\Delta U = 0$.

$$A_T = Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.20)$$

где p_1 и p_2 – начальное и конечное давление в системе, Па;
 V_1 и V_2 – начальный и конечный объем системы, м³.

4. *Адиабатный процесс* – процесс, который протекает без обмена теплотой с окружающей средой, $Q = 0$.

В случае адиабатного процесса система может совершить работу только за счет уменьшения своей внутренней энергии:

$$A = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2). \quad (1.21)$$

Если в результате протекания адиабатного процесса изменяется давление и объем системы, то работу можно рассчитать по формуле:

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}, \quad (1.22)$$

где $\gamma = C_p/C_V$.

Если известно значение температуры, при которой осуществляется процесс, то работу можно рассчитать по формуле:

$$A = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right). \quad (1.23)$$

Полезно также уравнение, связывающее давление и объем газа в начальном и конечном состоянии при протекании адиабатного процесса:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma. \quad (1.24)$$

Примеры решения задач

Пример 1.1

Определите работу обратимого изобарного расширения 3 моль идеального газа при нагревании от 298 К до 400 К.

Решение

Работу изобарного расширения идеального газа рассчитаем по формуле (1.16):

$$A_p = nR(T_2 - T_1),$$

$$A_p = 3 \cdot 8,314 (400 - 298) = 2,544 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}.$$

Пример 1.2

Идеальный газ количеством 3 моль подвергается изотермическому расширению при 298 К, при этом начальное давление, равное $1,01 \cdot 10^5$ Па, уменьшается до $1,01 \cdot 10^3$ Па. Рассчитайте работу расширения газа, тепловой эффект, изменение внутренней энергии системы в результате протекания этого процесса.

Решение

Для изотермического процесса изменение внутренней энергии равно нулю. Количество теплоты и совершаемая работа в таком случае определяются по формуле (1.20):

$$A_T = Q_T = nRT \ln \frac{p_1}{p_2};$$

$$A_T = Q_T = 3 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1,01 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^3} = 34229 \text{ (Дж)}.$$

Пример 1.3

Вычислите работу, тепловой эффект процесса, а также изменение внутренней энергии и энтальпии при нагревании 5 моль CO_2 от 298 К до 498 К при атмосферном давлении, если стандартная молярная теплоемкость углекислого газа равна 37,11 Дж/(моль·К):

Решение

Работа, совершаемая системой в изобарном процессе с участием газа химическим количеством n , может быть вычислена согласно уравнению:

$$A_p = nR(T_2 - T_1);$$

$$A_p = 5 \cdot 8,314 (498 - 298) = 8314 \text{ (Дж)}.$$

Количество теплоты рассчитаем по формуле (1.19):

$$Q_p^\circ = nC_p^\circ(T_2 - T_1) = nC_{p,298}^\circ(T - 298);$$

$$Q_p^\circ = 5 \cdot 37,11(498 - 298) = 37110 \text{ (Дж)}.$$

Используя первый закон термодинамики, найдем изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q - A,$$

$$\Delta U = 37110 - 8314 = 28796 \text{ (Дж)}.$$

Так как в изобарном процессе $Q_p^\circ = \Delta H^\circ$, то $\Delta H^\circ = 28796$ Дж.

Пример 1.4

10 дм^3 гелия (теплоемкость 20,79 Дж/(моль·К)), взятого при давлении 1 атм и температуре 273 К, нагревается до 323 К при постоянном объеме. Рассчитайте количество тепла, которое необходимо для нагревания данного объема газа.

Решение

Определим химическое количество 10 дм^3 гелия, используя значение молярного объема газа (V_m), которое равно 22,4 $\text{дм}^3/\text{моль}$ при $p = 1$ атм и $T = 273$ К.

$$n(\text{He}) = V/V_m = 10/22,4 = 0,446 \text{ (моль)}.$$

Так как процесс изохорный, необходимо вычислить изохорную теплоем-

кость C_V :

$$C_V = C_p - R = 20,79 - 8,31 = 12,48 \text{ (Дж/(моль·К))}.$$

Для изохорного процесса теплота определяется по формуле (1.15):

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = 0,446 \cdot 12,48 \cdot (323 - 273) = 278,3 \text{ (Дж)}.$$

Пример 1.5

Определите работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона от 0,05 до 0,5 м³. Начальная температура газа 298 К. Изохорная теплоемкость аргона равна $(3/2)R$.

Решение

Чтобы рассчитать работу обратимого адиабатического расширения нужно воспользоваться формулой (1.23):

$$A = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \right).$$

Определим изобарную теплоемкость аргона и значение γ :

$$C_V(\text{Ar}) = (3/2)R = 1,5 \cdot 8,314 = 12,471 \text{ (Дж/(моль·К))};$$

$$C_p(\text{Ar}) = C_V(\text{Ar}) + R = 12,471 + 8,314 = 20,785 \text{ (Дж/(моль·К))}.$$

$$\gamma = C_p/C_V = 20,785 / 12,471 = 1,667.$$

Вычислим работу:

$$A = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,667 - 1} \left(1 - \frac{0,05^{0,667}}{0,5^{0,667}} \right) = 8,745 \text{ (кДж)}.$$

1.4. Законы термохимии

Термохимия – раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций.

Все химические реакции сопровождаются определенным тепловым эффектом. По этому признаку реакции делятся на *экзотермические* и *эндотермические*. Экзотермические реакции протекают с выделением тепла, а эндотермические – с поглощением тепла.

Тепловым эффектом реакции называется максимальное количество теплоты, выделенной или поглощенной системой в ходе реакции.

Тепловые эффекты в изобарных и изохорных реакциях называются изобарными и изохорными тепловыми эффектами соответственно. Они связаны

между собой соотношением:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT, \quad (1.25)$$

где Q_p – тепловой эффект изобарной реакции, Дж;

Q_V – тепловой эффект изохорной реакции, Дж.

Δn – разность между суммарным количеством газообразных продуктов реакции и суммарным количеством газообразных исходных веществ; количества веществ численно равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции, моль.

Тепловой эффект реакции вычисляют, как изменение энтальпии системы в ходе реакции:

$$Q_p = \Delta H.$$

В термодинамике тепловой эффект считается положительным, если теплота поглощается системой ($Q > 0$), и отрицательным, если теплота выделяется системой ($Q < 0$).

Если реакция протекает при стандартных условиях при температуре 298 К, то тепловой эффект реакции обозначают как $\Delta H_{r,298}^\circ$.

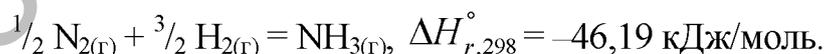
Если реакция протекает при стандартных условиях при температуре $T \neq 298$ К, то тепловой эффект реакции обозначают как $\Delta H_{r,T}^\circ$.

Расчет тепловых эффектов реакций осуществляют, исходя из законов термохимии.

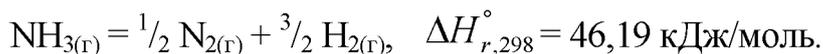
Закон Лавуазье–Лапласа (1 закон термохимии):

тепловые эффекты прямой и обратной реакции равны по величине и противоположны по знаку.

Например, обратимая реакция синтеза аммиака из простых веществ – экзотермическая:



Обратная реакция – распад аммиака на простые вещества – эндотермическая, с точно таким же по величине тепловым эффектом, но с противоположным знаком:



Закон Гесса (2-й закон термохимии):

тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути протекания процесса.

Практическое приложение имеют два следствия из закона Гесса, которые используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций.

Первое следствие из закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в уравнении реакции.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх.в} - \text{в}), \quad (1.26)$$

где ν_i , ν_j – химические количества исходных веществ и продуктов реакции, соответствующие стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, моль;

$\Delta H_{r,298}^{\circ}$ – тепловой эффект реакции в стандартных условиях, кДж;

$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – стандартная теплота образования вещества, кДж/моль.

Под стандартной теплотой образования вещества понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К.

Значения стандартных теплот образования веществ табулированы (таблица 1 Приложения), стандартная теплота образования простых веществ равна нулю.

Второе следствие из закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в уравнении реакции.

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{исх.в} - \text{в}) - \sum_j \nu_j \Delta H_{c,298}^{\circ}(\text{прод.}), \quad (1.27)$$

где $\Delta H_{c,298}^{\circ}$ – стандартная теплота сгорания вещества, кДж/моль.

Под стандартной теплотой сгорания вещества понимают тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до устойчивых конечных продуктов при стандартных условиях и температуре 298 К.

Стандартная теплота сгорания вещества – величина табулированная (таблица 2 Приложения), для негорючих веществ, чаще всего это оксиды в высшей степени окисления, она равна нулю.

Таким образом, зная стандартные теплоты образования или сгорания всех участников реакции, можно определить тепловой эффект реакции в стандартных условиях.

Если реакцию проводят при температуре, отличающейся от стандартной, то используют **уравнение Кирхгофа**. В интегральной форме оно имеет вид:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT, \quad (1.28)$$

где $\Delta H_{r,T}^{\circ}$ – тепловой эффект реакции при температуре T , кДж;
 $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ – тепловой эффект реакции при температуре 298 К, кДж.

Суммарное изменение теплоемкости можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta C_p^{\circ} = \sum_j C_p^{\circ} \nu_j (\text{прод.}) - \sum_i C_p^{\circ} \nu_i (\text{исх.в} - \text{в}) \quad (1.29)$$

где C_p° – молярная теплоемкость вещества, Дж/моль.

При условии, что теплоемкости веществ от температуры не зависят, и принимая, что $C_p^{\circ} = C_{p,298}^{\circ}$, уравнение (1.28) будет иметь вид:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta T \Delta C_{p,298}^{\circ}. \quad (1.30)$$

Если учитывать, что теплоемкости веществ являются функциями температуры (изменяются при изменении температуры), то, как правило, эта зависимость описывается такими уравнениями:

- для органических веществ:

$$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2; \quad (1.31)$$

- для неорганических веществ:

$$C_p^{\circ} = a + bT + c'T^{-2}, \quad (1.32)$$

где a, b, c, c' – эмпирические табулированные коэффициенты (см. таблицу 1 Приложения).

В этом случае уравнение (1.28) принимает вид

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT; \quad (1.33)$$

или

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT. \quad (1.34)$$

Значение Δa вычисляют по формуле:

$$\Delta a = \sum_j \nu_j a (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i a (\text{исх.в} - \text{в}) \quad (1.35)$$

Аналогичным образом определяют значения $\Delta b, \Delta c, \Delta c'$.

После интегрирования уравнения (1.33–1.34) принимают вид:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3); \quad (1.36)$$

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (1.37)$$

Если в химической реакции участвуют в качестве продуктов реакции или исходных веществ одновременно неорганические и органические вещества, для которых теплоемкости описываются уравнениями (1.31) и (1.32), для расчета теплового эффекта применяют уравнение:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right).$$

Примеры решения задач

Пример 1.6

Вычислите молярную теплоту растворения хлорида аммония, если при растворении 1,473 г этой соли в 528,5 г воды температура понизилась на 0,174 К. Удельная теплоемкость раствора равна 4,109 Дж/(г·К). Теплоемкость калориметра составляет 181,4 Дж/К.

Решение

Так как в результате растворения хлорида аммония в воде температура полученного раствора понизилась, то процесс растворения протекал с поглощением тепла.

Согласно закону сохранения энергии, теплота, необходимая для растворения соли, была получена частично – за счет охлаждения раствора, частично – за счет охлаждения калориметра. С учетом того, что надо определить теплоту растворения 1 моль соли, для вычислений используем следующую формулу:

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(C_{\text{уд}}(p-pa)m_{(p-pa)} + C_{\text{(кал.)}})\Delta T}{n_{(в-ва)}}$$

$$m_{(p-pa)} = 528,5 + 1,473 = 529,973 \text{ (г)}; \quad n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,473/53,5 = 0,0275 \text{ (моль)};$$

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(4,109 \cdot 529,973 + 181,4) \cdot (-0,174)}{0,0275} = -15110 \text{ (Дж/моль)}.$$

Пример 1.7

Определите тепловой эффект реакции при 298 К:



используя значения стандартных энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции (см. таблицу 1 Приложения).

Решение

Согласно первому следствию из закона Гесса (уравнение 1.26):

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{T})) - (\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{Al}_2\text{O}_3(\text{T})) + 3 \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{SO}_3(\text{Ж}))).$$

Используя справочные значения стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (см. таблицу 1 Приложения), получим:

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -3441,80 - (-1675,69 + 3 \cdot (-395,82)) = -578,65 \text{ (кДж)}.$$

Пример 1.8

Тепловой эффект растворения безводного сульфата лития при 298 К составляет $-26,71$ кДж/моль, а тепловой эффект растворения кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равен $-14,31$ кДж/моль при 298 К. Вычислите тепловой эффект образования $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды при данной температуре.

Решение

Для решения воспользуемся треугольником Гесса, в котором приведены 2 пути проведения процесса растворения (рисунок 1.1).

Первый путь – непосредственное растворение сульфата лития в воде с образованием гидратированных ионов $\text{Li}^+ \cdot \text{aq}$ и $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{aq}$.

Второй путь – получение из сульфата лития кристаллогидрата и последующее его растворение в воде:

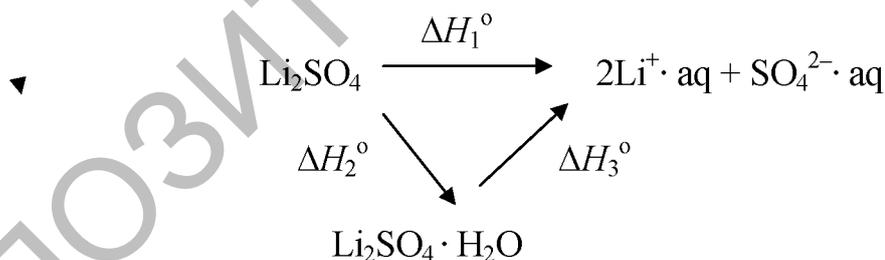


Рисунок 1.1 - Схема треугольника Гесса

Согласно правилу сложения векторов:

$$\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ}.$$

По условию задачи $\Delta H_1^{\circ} = -26,71$ кДж/моль,

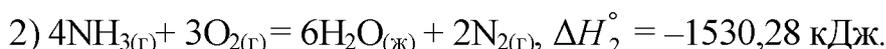
$\Delta H_3^{\circ} = -14,31$ (кДж/моль).

Тогда:

$$\Delta H_2^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} - \Delta H_3^{\circ} = -26,71 - (-14,31) = -12,4 \text{ (кДж/моль)}.$$

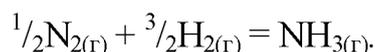
Пример 1.9

Вычислите тепловой эффект образования аммиака из простых веществ при стандартных условиях по тепловым эффектам реакций:



Решение

Запишем уравнение синтеза аммиака:



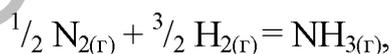
Чтобы получить данное уравнение из двух предложенных в условии задачи нужно уравнение (1) умножить на 3 и вычесть уравнение (2):



То же самое следует сделать и с тепловыми эффектами этих реакций:

$$\Delta H_{r,298}^\circ = 3 \cdot (-571,68) - (-1530,28) = -184,76 \text{ (кДж)}.$$

Так как в данном уравнении получили 4 моль аммиака, то нужно разделить на 4 правую и левую части уравнения, а также значение энтальпии, в результате получим:



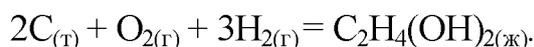
$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ (\text{NH}_{3(\text{г})}) = -46,19 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 1.10

Вычислите стандартную теплоту образования этиленгликоля, если известны стандартные теплоты сгорания водорода, углерода и спирта соответственно (кДж/моль): $-285,84$; $-393,51$; $-1192,86$.

Решение

Запишем условную реакцию образования этиленгликоля из простых веществ:



Воспользуемся вторым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{r,298}^\circ = (2\Delta H_{c,298}^\circ (\text{C}_{(\text{г})}) + 3\Delta H_{c,298}^\circ (\text{H}_{2(\text{г})}) + \Delta H_{c,298}^\circ (\text{O}_{2(\text{г})})) - \Delta H_{c,298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2(\text{ж})}) =$$

$$2(-393,51) + 3(-285,84) - (-1192,86) = -451,68 \text{ (кДж)} ;$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_{2(\text{ж})}) = -451,68 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 1.11

При растворении 4,0 г сульфата меди (II) в 200 мл воды температура повысилась на 2 К. Вычислите теплоту гидратации сульфата меди (II), если теплота растворения медного купороса равна $-11,72$ кДж/моль. Удельная теплоемкость раствора равна $4,18$ Дж/(г·К).

Решение

Найдем количество теплоты, выделившейся в результате растворения сульфата меди (II), по формуле:

$$Q_p = mC_{\text{уд}}(T_2 - T_1).$$

$$Q_p = (4,0 + 200) \cdot 4,18 \cdot 2 = 1705,44 \text{ (Дж)}.$$

В расчете на 1 моль сульфата меди (II) выделится теплота:

$$Q_p = \frac{1705,44}{4,0/160} = 68217,6 \text{ (Дж/моль)} \text{ или } 68,218 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоту растворения сульфата меди (II) находим по треугольнику Гесса (см. пример 1.8):

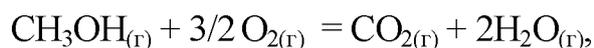
$$Q_p (\text{раств. CuSO}_4) = Q (\text{гидр. CuSO}_4) + Q (\text{раств. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$Q_p (\text{гидр. CuSO}_4) = Q (\text{раств. CuSO}_4) - Q (\text{раств. CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O});$$

$$Q_p (\text{гидр. CuSO}_4) = 68,218 - (-11,72) = 79,938 \text{ (кДж/моль)}.$$

Пример 1.12

Определите тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре 500 К:



если известны справочные данные:

Вещество	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	-393,51	-241,81	0	-201,00
$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	37,11	33,61	29,37	44,13

Решение

Используем формулу:

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \Delta T \Delta C_{p,298}^{\circ}.$$

Изменение стандартной энтальпии в ходе реакции определяем по первому следствию из закона Гесса (1.26):

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_j \nu_j \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх.в} - \text{в}),$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = (-393,51 + 2(-241,81)) - (-201,0) = -676,13 \text{ (кДж)}.$$

Изменение суммарной теплоемкости вычисляем по уравнению:

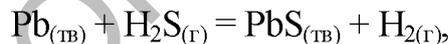
$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = \sum_j C_{p,298}^{\circ} \nu_j(\text{прод.}) - \sum_i C_{p,298}^{\circ} \nu_i(\text{исх.в} - \text{в}),$$

$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = (37,11 + 2 \cdot 33,61) - (44,13 + (3/2) \cdot 29,37) = 16,145 \text{ (Дж/К)};$$

$$\Delta H_{r,500}^{\circ} = -676130 + 16,145(500 - 298) = -672869 \text{ (Дж)}.$$

Пример 1.13

Определите тепловой эффект реакции при 500 К:



если известны справочные данные:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{PbS}_{(\text{тв})}) = -100,42 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) = -20,60 \text{ кДж/моль};$$

$$C_p^{\circ}(\text{Pb}_{(\text{тв})}) = 24,23 + 8,71 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) = 29,37 + 15,4 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$C_p^{\circ}(\text{PbS}_{(\text{тв})}) = 46,74 + 9,2 \cdot 10^{-3} T \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))};$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}.$$

Решение

Используем интегральную форму уравнения Кирхгоффа (1.28):

$$\Delta H_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT,$$

Определим тепловой эффект реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -100,42 - (-20,6) = -79,82 \text{ (кДж)}.$$

Рассчитаем ΔC_p° по формуле:

$$\Delta C_p^{\circ} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

Для расчета Δa используем формулу:

$$\Delta a = \sum_j \nu_j a(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i a(\text{исх.в} - \text{в});$$

$$\Delta a = (46,74 + 27,28) - (24,23 + 29,37) = 20,42.$$

Аналогичным образом определим значения Δb и Δc .

$$\Delta b = (9,2 \cdot 10^{-3} + 3,26 \cdot 10^{-3}) - (8,71 \cdot 10^{-3} + 15,4 \cdot 10^{-3}) = -11,65 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = 0,50 \cdot 10^5.$$

$$\Delta C_p^{\circ} = 20,42 - 11,65 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}.$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции при 500 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,500}^{\circ} &= \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta C_p^{\circ} dT = -79820 + \int_{298}^{500} (20,42 - 11,65 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= -79820 + 20,42(500 - 298) - \frac{11,65 \cdot 10^{-3}}{2} (500^2 - 298^2) + 0,50 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) = \\ &= -79820 + 4124,84 - 938,97 + 67,79 = -76566,34 \text{ (Дж)}. \end{aligned}$$

1.5. Задачи

1. Определите работу обратимого изобарного расширения 16 г кислорода при его нагревании от 298 К до 423 К.

2. Идеальный газ химическим количеством 2,5 моль подвергли изотермическому расширению при 400 К, при этом давление уменьшилось в 5 раз. Рассчитайте работу расширения, теплоту, переданную системе, изменение энтальпии, изменение внутренней энергии системы.

3. Кислород объемом 56 дм³ нагрели при постоянном атмосферном давлении от 298 К до 500 К. Вычислите работу, изменение энтальпии, изменение внутренней энергии, количество теплоты, переданное системе, если теплоемкость кислорода зависит от температуры:

$$C_p^{\circ}(\text{O}_2(\text{г})) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}.$$

4. Азот объемом 10 дм^3 ($C_p^\circ = 29,10 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$), взятый при нормальных условиях и температуре 298 К , нагревается до 773 К при постоянном объеме. Рассчитайте количество тепла, которое будет затрачено на нагревание данного объема газа.

5. Аргон массой 10 г , взятый при давлении 2 атм и температуре 298 К , подвергли адиабатическому обратимому расширению до 1 атм . Определите конечную температуру и объем газа, если $C_p^\circ(\text{Ar}) = 20,79 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

6. В резервуаре находится неизвестный газ при температуре 298 К . Предполагается, что это может быть азот или аргон. При расширении $0,005 \text{ м}^3$ этого газа до объема $0,006 \text{ м}^3$ его температура понизилась примерно на 20 К . Установите, какой это газ, если изобарные теплоемкости азота и аргона равны $29,10$ и $20,79 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ соответственно.

7. Определите температуру газов аргона и водорода, если при адиабатическом сжатии одинаковых объемов этих газов давление увеличилось в 10 раз. Начальная температура равна 298 К . Считайте, что газы идеальные.

8. При 298 К $1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ кислорода сжали адиабатически, при этом начальный объем, равный $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, уменьшился до $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определите конечную температуру в системе и работу процесса сжатия кислорода, учитывая, что изобарная теплоемкость кислорода равна $(5/2)R$.

9. Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 2 кг $\alpha\text{-SiO}_2$ от 298 К до 800 К , если $\Delta H_{f,298}^\circ(\alpha\text{-SiO}_2) = -859,3 \text{ кДж}/\text{моль}$, а зависимость теплоемкости оксида кремния от температуры выражается уравнением:

$$C_p^\circ = 46,99 + 34,31 \cdot 10^{-3}T - 11,30 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ (Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})).$$

10. Вычислите интегральную теплоту растворения хлорида калия в воде, если в результате растворения навески соли массой $9,3413 \text{ г}$ в $445,38 \text{ г}$ воды температура понизилась на $1,115 \text{ К}$. Удельная теплоемкость полученного раствора равна $4,068 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$, а теплоемкость калориметра составляет $122,7 \text{ Дж}/\text{К}$.

11. Рассчитайте теплоту растворения нитрата аммония в воде по следующим данным: масса пустого стакана равна $50,72 \text{ г}$, масса стакана с водой – $150,88 \text{ г}$, масса соли – $5,00 \text{ г}$; температура воды составляет $295,5 \text{ К}$, температура раствора равна $291,7 \text{ К}$. Удельная теплоемкость раствора нитрата аммония при данной температуре составляет $335 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$, а стекла – $0,729 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$.

12. При растворении 8 г хлорида аммония в 29 г воды температура полученного раствора понизилась на 2 К . Вычислите теплоту растворения хлорида аммония в воде, считая удельную теплоемкость раствора равной $4,1870 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$.

13. Рассчитайте молярную теплоту растворения хлорида натрия в воде, если при растворении $23,38 \text{ г}$ хлорида натрия поглощается $2,14 \text{ кДж}$ теплоты.

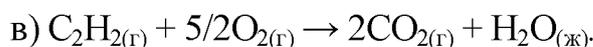
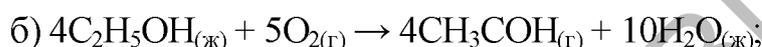
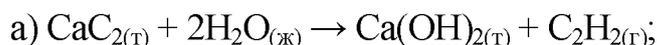
14. Вычислите теплоту растворения хлорида калия в воде, если при рас-

творении 25 г KCl в 1 литре воды температура понизилась на 1,5 К. Удельная теплоемкость полученного раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

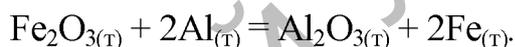
15. Теплота растворения карбоната натрия в воде равна 23,43 кДж/моль. Определите, как изменилась температура, если в 250 мл воды растворить 6 г Na₂CO₃. Удельная теплоемкость раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

16. При растворении 14,2 г гидрофосфата натрия в 7208 г воды выделяется 2,36 кДж теплоты, а при растворении 35,8 г кристаллогидрата этой соли Na₂HPO₄·12H₂O в том же количестве воды поглощается 9,51 кДж теплоты. Определите теплоту гидратации Na₂HPO₄.

17. Вычислите тепловые эффекты реакций при стандартных условиях, используя справочные данные (см. таблицу 1 Приложения):



18. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления 1 кг Fe₂O₃ металлическим алюминием по стандартным энтальпиям образования веществ (см. таблицу 1 Приложения):



19. Определите изобарный тепловой эффект реакции:



при стандартных условиях, если известны стандартные теплоты сгорания веществ $\Delta H_{\text{с}, 298}^{\circ}$ (кДж/моль): -1299,63 (CH ≡ CH); -283,18 (CO); 0 (H₂O); -1368,03 (CH₂ = CHCOOH). Определите изохорный тепловой эффект реакции.

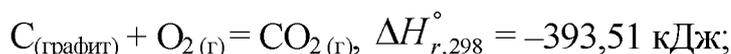
20. Вычислите тепловой эффект реакции анаэробного окисления глюкозы в стандартных условиях, используя стандартные энтальпии сгорания веществ (см. таблицу 1 Приложения):

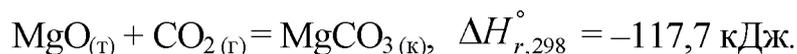
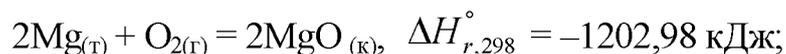


21. Стандартная теплота растворения сульфата меди (II) равна -66,5 кДж/моль, стандартная теплота гидратации этой соли с образованием пентагидрата CuSO₄ · 5H₂O равна -78,22 кДж/моль. Вычислите стандартную теплоту растворения пентагидрата сульфата меди (II).

22. Определите теплоту образования кристаллической аминокислоты NH₂CH₂COOH при 298 К и стандартном давлении на основании теплоты ее сгорания, равной -976,72 кДж/моль, используя необходимые справочные данные (см. таблицу 1 Приложения).

23. Вычислите стандартную теплоту образования MgCO_{3(к)}, пользуясь следующими данными:





24. Тепловой эффект сгорания графита при 298 К равен $-393,51$ кДж/моль, а алмаза при той же температуре $-395,692$ кДж/моль. Удельные теплоемкости этих веществ соответственно равны $720,83$ и $505,58$ Дж/(кг·К). Рассчитайте теплоту перехода графита в алмаз при 273 К.

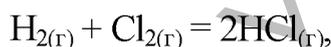
25. Вычислите теплоту окисления меди кислородом при 500 К, если $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CuO}_{(кр)})$ равна $-162,00$ кДж/моль, а теплоемкости веществ зависят от температуры (Дж/(моль·К)):

$$C_p^{\circ}(\text{Cu}_{(кр)}) = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p^{\circ}(\text{O}_{2(г)}) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\circ}(\text{CuO}_{(кр)}) = 43,83 + 16,77 \cdot 10^{-3}T - 5,88 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

26. Найдите тепловой эффект реакции при 473 К:



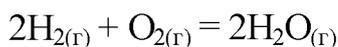
если $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HCl}_{(г)}) = -92,31$ кДж/моль. Зависимость теплоемкостей веществ от температуры имеет следующий вид (Дж/(моль·К)):

$$C_p^{\circ}(\text{H}_{2(г)}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\circ}(\text{Cl}_{2(г)}) = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3}T - 2,85 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\circ}(\text{HCl}_{(г)}) = 26,53 + 4,6 \cdot 10^{-3}T + 1,09 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

27. Найдите тепловой эффект реакции при 1000 К:



Зависимость теплоемкостей веществ от температуры имеет следующий вид (Дж/(моль·К)):

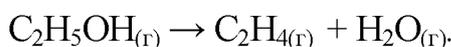
$$C_p^{\circ}(\text{H}_{2(г)}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\circ}(\text{O}_{2(г)}) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241,81 \text{ кДж/моль}.$$

28. Выведите температурную зависимость теплового эффекта реакции:



Стандартные теплоты образования веществ в газообразном состоянии – этилового спирта, этилена и воды равны соответственно (кДж/моль):

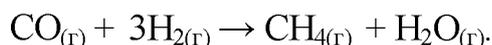
–234,80; –52,28; –241,81. Зависимость теплоемкостей веществ от температуры имеет следующий вид (Дж/(моль·К)):

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)}) = 10,99 + 204,70 \cdot 10^{-3}T - 74,20 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_4_{(r)}) = 11,32 + 122,01 \cdot 10^{-3}T - 37,90 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

29. Выведите температурную зависимость теплового эффекта реакции:



Стандартные энтальпии образования веществ: оксида углерода (II), метана и воды равны соответственно (кДж/моль): –110,53; –74,85; –241,81. Значения теплоемкостей участников реакции представлены в следующем виде (Дж/(моль·К)):

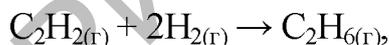
$$C_p^\circ(\text{CO}_{(r)}) = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

$$C_p^\circ(\text{H}_{2(r)}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

$$C_p^\circ(\text{CH}_{4(r)}) = 14,32 + 74,66 \cdot 10^{-3}T - 17,43 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

30. Вычислите тепловой эффект реакции при 400 К:



используя стандартные теплоты образования участников реакции при 298 К (см. таблицу 1 Приложения). Значения теплоемкостей участников реакции представлены в следующем виде (Дж/(моль·К)):

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_{6(r)}) = 1,72 + 270,75 \cdot 10^{-3}T - 57,85 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_{2(r)}) = 26,44 + 66,65 \cdot 10^{-3}T - 26,48 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^\circ(\text{H}_{2(r)}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

31. Для поддержания основного обмена человек весом 70 кг должен каждые 24 часа получать 7680 кДж энергии. Считая, что 60 % этой энергии выделяется при окислении глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(r)}$) до CO_2 , рассчитайте, какое ее количество ежедневно должно перерабатывать организм при температуре 36,5 °С. Справочные данные:

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(r)}) = -1268,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{CO}_{2(r)}) = -393,51 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,83 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{p,298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(r)}) = 218,9 \text{ Дж/(моль·К)}; \quad C_{p,298}^\circ(\text{CO}_2) = 37,11 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_{p,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 75,30 \text{ Дж/(моль·К)}; \quad C_{p,298}^\circ(\text{O}_2) = 29,37 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Раздел 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССОВ

2.1. Второй и третий законы термодинамики. Энтропия

Любая форма энергии (механическая, химическая, электрическая) может полностью перейти в теплоту, но теплота никогда не может полностью перейти в другую форму энергии. То есть часть энергии, называемая свободной энергией, способна к производству работы, а другая часть энергии рассеивается в системе в виде тепла. Мерой такого «непроизводительного» рассеивания тепла является *энтропия* (S). Она характеризует беспорядок в системе: чем больше беспорядка – тем выше энтропия.

Понятие энтропии было введено Клаузиусом, который сформулировал **второй закон термодинамики**:

в изолированной системе любой самопроизвольный процесс протекает только в том случае, если энтропия системы возрастает.

Математическая запись второго закона термодинамики отражена в дифференциальном и интегральном уравнениях, известных как *равенство-неравенство Клаузиуса*:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.1)$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты, Дж;
 dS – приращение энтропии, Дж/(моль·К);
 T – температура процесса, К.

Для обратимых изотермических процессов в формуле берется знак «=», для необратимых – знак «>».

Абсолютное значение энтропии для любого вещества можно установить благодаря постулату Планка, который известен как **третий закон термодинамики**.

энтропия идеального индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Так как энтропия вещества зависит от внешних условий (температуры, давления), то принято использовать значение *стандартной энтропии вещества* (S_{298}° , Дж/(моль·К)), под которой подразумевают энтропию 1 моль вещества при стандартных условиях и температуре 298 К. Значения стандартной энтропии веществ – величины табулированные, для некоторых веществ они приведены в таблице 1 приложения.

Энтропия является функцией состояния системы. Переход вещества из твердого состояния в жидкое, а затем – в газообразное сопровождается увеличением энтропии.

При нагревании системы от температуры T_1 до температуры T_2 происхо-

дит изменение энтропии от S_1 до S_2 . Тогда, интегрируя выражение (2.1), получим:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.2)$$

Так как $\delta Q = nCdT$ (см. уравнение 1.3), то

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}. \quad (2.3)$$

Изменение энтропии системы рассчитывают в зависимости от характера конкретного процесса.

Рассмотрим различные процессы, связанные с изменением энтропии.

1. *Изменение энтропии идеального газа*, если при протекании процесса – изменяется температура и объем системы при стандартном давлении:

$$\Delta S^\circ = nC_V^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.4)$$

– изменяется давление и температура в системе:

$$\Delta S = nC_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}; \quad (2.5)$$

– изменяется давление и объем системы:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_p^\circ \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.6)$$

– изменяется температура:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad \Delta S^\circ = nC_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (2.7)$$

– для изотермических процессов:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.8)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.9)$$

2. Изменение энтропии в процессах, связанных с фазовым превращением веществ (плавление, кипение) при стандартном давлении:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}^\circ}{T_{\text{ф.н.}}}, \quad (2.10)$$

где $\Delta H_{\text{ф.н.}}^\circ$ – стандартная теплота фазового перехода (плавления, испарения), Дж/моль;

$T_{\text{ф.н.}}$ – температура фазового перехода (плавления, кипения), К.

3. Изменение энтропии в химических реакциях

Если реакция протекает в стандартных условиях, то **изменение энтропии в ходе реакции рассчитывают как сумму стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:**

$$\Delta S_{r,298}^\circ = \sum_j \nu_j S_{298}^\circ(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i S_{298}^\circ(\text{исх. в-в}), \quad (2.11)$$

где $\Delta S_{r,298}^\circ$ – изменение энтропии системы при протекании реакции в стандартных условиях, Дж/К;

$S_{298}^\circ(\text{прод.})$; $S_{298}^\circ(\text{исх. в-в})$ – значения стандартных энтропий образования продуктов реакции и исходных веществ, табулированы (см таблицу 1 приложения).

Если реакция протекает при температуре, отличающейся от 298 К, то изменение энтропии в ходе реакции рассчитывают по формуле:

$$\Delta S_{r,T}^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT, \quad (2.12)$$

где ΔC_p вычисляют по уравнению (1.29).

В случае, когда теплоемкости веществ не зависят от температуры, уравнение (2.12) принимает вид:

$$\Delta S_{r,T}^\circ = \Delta S_{r,298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (2.13)$$

Если учитывается температурная зависимость теплоемкостей веществ (см. уравнения 1.31–1.32), тогда в уравнении (2.12) следует брать интеграл (см. приложение).

Примеры решения задач

Пример 2.1

Найдите изменение энтропии при переходе 3 моль O_2 объемом $33,6 \text{ дм}^3$ и давлением 2 атм, к объему $6,72 \text{ дм}^3$ и давлению 1 атм, если изобарная теплоемкость кислорода равна $29,37 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Решение

Используем формулу (2.6):

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_p^\circ \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Рассчитаем C_V : $C_V = C_p - R = 29,37 - 8,31 = 5,02 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

$$\Delta S = 3 \cdot 2,303(5,02 \cdot \lg \frac{1}{2} + 29,37 \cdot \lg \frac{6,72}{33,6}) = 17,28 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Пример 2.2

Определите изменение энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 298 К , в пар при давлении $0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 373 К , если считать, что изохорная и изобарная теплоемкости воды одинаковы, $C_{p,298}^\circ \approx C_{V,298}^\circ = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, а удельная теплота испарения воды равна $2260,98 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$.

Решение

Представим описанный выше процесс как три последовательные стадии, в каждой из которых происходит изменение энтропии:

1. Нагрев воды от температуры T_1 до температуры T_2 при постоянном давлении p_1 (ΔS_1).
2. Превращение воды в пар при давлении p_1 и температуре T_2 (ΔS_2).
3. Изотермическое расширение пара при температуре T_2 , в результате чего происходит уменьшение давления от p_1 до p_2 (ΔS_3).

Тогда общее изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3.$$

Так как в данном примере используется удельная теплоемкость, можно применить формулу (2.7), но вместо количества вещества следует взять его массу:

$$\Delta S_1^\circ = m C_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S_1^\circ = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot 2,3031g \frac{373}{273} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ (Дж/К)}.$$

Для расчета изменения энтропии фазового перехода жидкость–газ применим формулу (2.10):

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H}{T_2} = \frac{6104,646 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ (Дж/К)},$$

где $\Delta H = m \cdot l = 2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3 = 6104,646 \cdot 10^3 \text{ (Дж)}$.

Определим изменение энтропии в процессе изотермического расширения пара:

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2700}{18} \cdot 8,314 \cdot 2,3031g \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} = 0,865 \cdot 10^3 \text{ (Дж/К)}.$$

Определим общее изменение энтропии во всех стадиях процесса:

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 2.3

В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находится 1 моль N_2 и 2 моль O_2 . Рассчитайте изменение энтропии после удаления перегородки и смешивания газов, если объем азота равен 1 дм^3 , а объем кислорода – 2 дм^3 , процесс проходит при постоянном давлении.

Решение

Изменение энтропии в данной системе будем рассматривать как сумму энтропий расширения каждого газа в отдельности:

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ(N_2) + \Delta S^\circ(O_2).$$

Изменение энтропии при изотермическом расширении n моль идеального газа можно определить по формуле (2.8), учитывая, что общий объем смеси равен 3 дм^3 :

$$\Delta S^\circ = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\Delta S^\circ(N_2) = R \ln \frac{V_{\text{общ}}}{V_{N_2}} = 2,303 \cdot 8,31 \cdot \lg \frac{3}{1};$$

$$\Delta S^\circ(\text{O}_2) = R \ln \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{O}_2}} = 2,303 \cdot 8,31 \cdot \lg \frac{3}{2};$$

$$\Delta S^\circ = 2,303 \cdot 8,31(3 + \lg 1,5) = 15,876 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 2.4

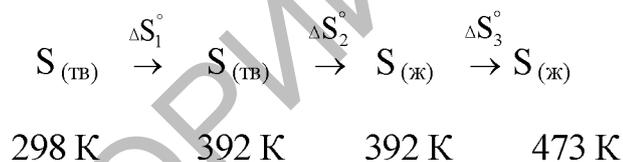
Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 298 К до 473 К при давлении 1 атм. Температура плавления моноклинной серы составляет 392 К, изобарная молярная теплота плавления серы равна 1446,4 Дж/моль. Молярные изобарные теплоемкости серы в жидком и твердом состоянии равны (Дж/(К·моль)):

$$C_{p,298}^\circ(S_{(т)}) = 22,68; \quad C_{p,298}^\circ(S_{(ж)}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T.$$

Решение

Весь процесс можно представить состоящим из нескольких стадий:
 – нагревание твердой серы от 298 К до 392 К;
 – плавление серы при температуре 392 К;
 – нагревание жидкой серы до температуры 473 К.

Каждая стадия характеризуется изменением энтропии:



Изменение энтропии при нагревании 0,7 моль серы от 298 К до 392 К равно:

$$\Delta S_1^\circ = n \int_{298}^{392} \frac{C_p^\circ}{T} dT = 0,7 \cdot 22,68 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,35 \text{ (Дж/К)}.$$

Изменение энтропии при плавлении серы количеством 0,7 моль согласно формуле (2.10) равно:

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}} = \frac{0,7 \cdot 1446,4}{392} = 2,58 \text{ (Дж/К)}.$$

Изменение энтропии при нагревании серы от температуры 392 К до температуры 473 К равно:

$$\Delta S_3^\circ = n \int_{392}^{473} C_p \frac{dT}{T} = n \int_{392}^{473} (35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} T) \frac{dT}{T} = n \int_{392}^{473} \frac{35,73}{T} dT + n \int_{392}^{473} 1,17 \cdot 10^{-3} dT;$$

$$\Delta S_3^\circ = 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} + 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} (473 - 392) = 4,76 \text{ (Дж/К)}.$$

Общее изменение энтропии ΔS для данного процесса равно:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ = 4,35 + 2,58 + 4,76 = 11,69 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 2.5

Определите суммарное изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от температуры плавления 289,6 К до 333 К. Удельная теплота плавления уксусной кислоты равна 194 Дж/г. Стандартная изобарная теплоемкость уксусной кислоты $C_{p,298}^\circ = 123,43 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$

Решение

Общее изменение энтропии ΔS° равно сумме изменения энтропии при плавлении (ΔS_1°) и изменения энтропии при нагревании жидкой уксусной кислоты от температуры плавления до температуры 333 К (ΔS_2°):

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ.$$

Находим ΔS_1° по формуле:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}},$$

$$\text{где } \Delta H_{\text{ф.н.}} = \Delta H_{\text{плавл.}} = m \cdot l = 194 \cdot 30 = 5820 \text{ (Дж)}.$$

$$\Delta S_1^\circ = \frac{5820}{289,6} = 20,10 \text{ (Дж/К)}.$$

Вычислим изменение энтропии ΔS_2 по формуле:

$$\Delta S_2^\circ = n C_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}; \quad n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30/60 = 0,5 \text{ моль};$$

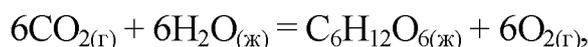
$$\Delta S_2^\circ = 2,303 \cdot 0,5 \cdot 123,43 \cdot \lg \frac{333}{289,6} = 8,62 \text{ (Дж/К)}.$$

Рассчитаем суммарное изменение энтропии:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ = 20,10 + 8,62 = 28,72 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 2.6

Вычислите изменение энтропии в ходе реакции при стандартных условиях:



используя стандартные энтропии веществ (см. таблицу 1 приложения).

Решение

Изменение энтропии в ходе реакции вычислим, используя формулу (2.11):

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \sum_j \nu_j S_{298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ}(\text{исх.в} - \text{в})$$

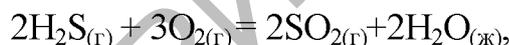
и стандартные энтропии участников реакции (Дж/(К·моль)):

$$S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,66; S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 69,95; S_{298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 264,3; S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205,04.$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = (264,3 + 6 \cdot 205,04) - (6 \cdot 213,66 + 6 \cdot 69,95) = -207,16 \text{ (Дж/К)}.$$

Пример 2.7

Вычислите изменение энтропии ΔS_{600} реакции:



пользуясь следующими данными:

$$\begin{aligned} C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) &= 33,44 \text{ Дж/(К·моль)}; & S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) &= 205,70 \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_{p,298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}) &= 29,37 \text{ Дж/(К·моль)}; & S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}) &= 205,04 \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_{p,298}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{г})}) &= 39,87 \text{ Дж/(К·моль)}; & S_{298}^{\circ}(\text{SO}_{2(\text{г})}) &= 248,07 \text{ Дж/(К·моль)}; \\ C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= 75,30 \text{ Дж/(К·моль)}; & S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= 69,95 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

Решение

Для решения воспользуемся формулой (2.12):

$$\Delta S_{r,T}^{\circ} = \Delta S_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT.$$

Рассчитаем каждое слагаемое:

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = (2 \cdot 248,07 + 2 \cdot 69,95) - (2 \cdot 205,70 + 3 \cdot 205,04) = -390,48 \text{ (Дж/К)};$$

$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = (2 \cdot 39,87 + 2 \cdot 75,30) - (2 \cdot 33,44 + 3 \cdot 29,37) = 75,79 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\int_{298}^{600} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = 75,79 \cdot (\ln 600 - \ln 298) = 53,04 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\Delta S_{600}^\circ = -390,48 + 53,04 = -337,44 \text{ (Дж/К)}.$$

2.2. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Направленность процессов

Второй закон термодинамики позволяет определить направление самопроизвольного протекания термодинамического процесса для изолированных систем. Критерием самопроизвольного протекания процесса является увеличение энтропии.

Для закрытых и открытых систем критерием самопроизвольного протекания процесса служит уменьшение свободной энергии системы: энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) для изобарных процессов, энергии Гельмгольца ($\Delta F < 0$) для изохорных процессов.

Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца связаны с другими функциями и параметрами системы соотношениями:

$$G = U + pV - TS = H - TS; \quad (2.14)$$

$$F = U - TS. \quad (2.15)$$

Таким образом, энергия Гиббса – это часть полной энергии системы, «полезная энергия», которая может быть превращена в работу при определенных условиях. Аналогично, энергия Гельмгольца – часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу при определенных условиях.

Абсолютные значения этих термодинамических функций измерить нельзя, но можно определить их изменение:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (2.16)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.17)$$

Так как большинство химических реакций протекает в изобарных условиях, то наиболее часто используются соотношения (2.14) и (2.16).

Если химическая реакция протекает в стандартных условиях, то для определения термодинамической вероятности ее протекания рассчитывают $\Delta G_{r,298}^\circ$ следующим образом:

Изменение стандартной энергии Гиббса в ходе химической реакции равно сумме стандартных энергий Гиббса продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \sum_i v_i \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum_i v_i \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{исх. в-в}). \quad (2.18)$$

Стандартная энергия Гиббса ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль) – энергия образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях и температуре 298 К. Значения стандартных энергий Гиббса для некоторых веществ приведены в таблице (см. таблицу 1 приложения). Стандартная энергия Гиббса простых веществ принимается равной 0.

Если необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса в нестандартных условиях, то используют уравнение:

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - T \Delta S_{r,298}^{\circ} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ} dT}{T}. \quad (2.19)$$

Если не учитывать теплоемкости веществ, т.е. принять, что $\Delta C_p^{\circ} = 0$, то формула (2.19) упрощается до выражения:

$$\Delta G_{r,T}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \Delta S_{r,298}^{\circ}. \quad (2.20)$$

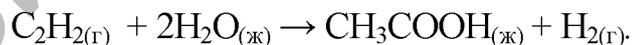
Результат такого расчета в количественном отношении будет очень приблизительным.

Более точным будет расчет с использованием стандартных теплоемкостей веществ $C_{p,298}^{\circ}$. Используя явные зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$, можно получить наиболее точные значения $\Delta G_{r,T}^{\circ}$.

Примеры решения задач

Пример 2.8

Определите $\Delta G_{r,298}^{\circ}$, используя значения стандартных энергий Гиббса веществ:



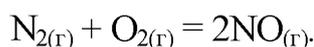
Решение

Изменение энергии Гиббса реакции рассчитаем по формуле (2.18), используя табличные значения для всех участников реакции (см. таблицу 1 приложения):

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = (-389,36 + 0) - (2(-237,23) + 209,25) = -124,11 \text{ (кДж)}.$$

Пример 2.9

На основании значений ΔH_{298}° и ΔS_{298}° вычислите ΔG_{298}° реакции и сделайте вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в стандартных условиях:



Решение

Энергию Гиббса рассчитаем по формуле:

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \Delta S_{r,298}^{\circ}.$$

Значения $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ и $\Delta S_{r,298}^{\circ}$ реакции определим, исходя из справочных данных для всех участников реакции (см. таблицу 1 приложения).

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot 91,26 - (0 + 0) = 182,52 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 2 \cdot 210,64 - (191,50 + 205,04) = 24,74 \cdot 10^{-3} \text{ (кДж)};$$

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = 182,52 - 298 \cdot 24,74 \cdot 10^{-3} = 175,15 \text{ (кДж)}.$$

Так как $\Delta G > 0$, то в стандартных условиях реакция самопроизвольно не протекает.

Пример 2.10

Рассчитайте $\Delta G_{r,T}^{\circ}$ при 1000 К для реакции:



если $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NH}_3) = -45,94 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$;

$C_{p,298}^{\circ}(\text{N}_{2(\text{г})}) = 29,12 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$; $S_{298}^{\circ}(\text{N}_{2(\text{г})}) = 191,50 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$;

$C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 28,83 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$; $S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 130,52 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$;

$C_{p,298}^{\circ}(\text{NH}_{3(\text{г})}) = 35,16 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$; $S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(\text{г})}) = 192,66 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$.

Решение

$\Delta G_{r,T}^{\circ}$ реакции рассчитаем по формуле:

$$\Delta G_{r,1000}^{\circ} = \Delta H_{r,1000}^{\circ} - T \Delta S_{r,1000}^{\circ}.$$

Для вычисления $\Delta H_{r,1000}^{\circ}$ используем уравнение (1.30):

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta T \Delta C_p^{\circ}.$$

Изменение стандартной энтальпии в ходе реакции определим, используя первое следствие из закона Гесса – уравнение (1.26):

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{исх.в} - \text{в}),$$

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = -45,94 \text{ кДж}.$$

Изменение суммарной теплоемкости вычисляем по уравнению:

$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = \sum_j C_{p,298}^{\circ} \nu_j (\text{прод.}) - \sum_i C_{p,298}^{\circ} \nu_i (\text{исх.в} - \text{в}).$$

$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = 35,16 - \left(\frac{1}{2} \cdot 29,12 + \frac{3}{2} \cdot 28,83 \right) = -22,95 \text{ (Дж/К)};$$

$$\Delta H_{r,1000}^{\circ} = -45,94 \cdot 10^3 - 22,95 (T_2 - T_1) = -45,94 \cdot 10^3 - 22,95 (1000 - 298);$$

$$\Delta H_{r,1000}^{\circ} = -62,051 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Определим ΔS_{1000}° по формуле (2.13):

$$\Delta S_{r,T} = \Delta S_{r,298}^{\circ} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = S_{298}^{\circ} (\text{NH}_3) - \left(\frac{1}{2} S_{298}^{\circ} (\text{N}_2) + \frac{3}{2} S_{298}^{\circ} (\text{H}_2) \right);$$

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = 192,66 - \left(\frac{1}{2} \cdot 191,50 + \frac{3}{2} \cdot 130,52 \right) = -98,84 \text{ (Дж/К)}.$$

$$\Delta S_{r,1000}^{\circ} = -98,84 - 22,95 \cdot \ln \frac{1000}{298} = -126,62 \text{ (Дж/К)};$$

$$\Delta G_{r,1000}^{\circ} = -62051 - 1000 (-126,62) = 64569 \text{ (кДж)}.$$

2.3. Задачи

1. Определите изменение энтропии, если 0,1 кг воды, взятой при 273 К, превращается в пар при 390 К. Удельная теплота испарения воды при температуре 373 К равна $2263,8 \cdot 10^3$ Дж/кг; удельная теплоемкость жидкой воды равна $4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К); удельная теплоемкость пара при постоянном давлении равна $2,0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

2. Найдите изменение энтропии при переходе 5 моль азота объемом 10 дм³ и давлением 101,3 кПа к объему 5 дм³ и давлению 202,6 кПа, если $C_p(\text{N}_2) = 29,12$ Дж/(моль·К).

3. Рассчитайте изменение энтропии при смешивании 100 мл кислорода и 40 мл «веселящего газа» N₂O при стандартных условиях.

4. При охлаждении 12 дм³ кислорода от 473 К до 233 К давление повышается от $1 \cdot 10^5$ до $6,0 \cdot 10^6$ Па. Рассчитайте изменение энтропии, если $C_p(\text{O}_2) = 29,37$ Дж/(моль·К).

5. Для получения апирогенной воды 5,0 дм³ очищенной воды, взятой при температуре 293 К и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па, испарили при $T = 373$ К и давлении

$1,01 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте изменение энтропии в этом процессе, если удельная теплота испарения воды при 373 К равна 2,255 кДж/г, а удельная изобарная теплоемкость жидкой воды равна 4,184 Дж/(г·К).

6. Рассчитайте изменение энтропии в реакции разложения бертолетовой соли, если известны стандартные энтропии веществ (Дж/(моль·К)):

$$S_{298}^{\circ}(\text{KClO}_3) = 142,97; S_{298}^{\circ}(\text{KCl}) = 82,68; S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 205,04.$$

7. Удельная теплота плавления нафталина C_{10}H_8 равна 149,6 кДж/кг, а температура его плавления равна 353,4 К. Найдите изменение энтропии при плавлении 3,0 моль нафталина.

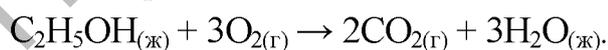
8. Рассчитайте суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль бензола от температуры плавления (278,49 К) до полного испарения при температуре кипения (353,2 К). Удельная теплота плавления бензола равна 126,54 Дж/г, удельная теплота парообразования равна 396 Дж/г, удельная теплоемкость бензола равна 1,94 Дж/(г·К).

9. Вычислите изменение энтропии при нагревании 1 кг свинца от температуры его плавления (600,4 К) до 1073 К. Теплота плавления свинца равна 24,8 кДж/кг, удельная теплоемкость жидкого свинца в интервале температур 500–1300 К равна 0,1415 кДж/(кг·К).

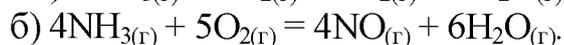
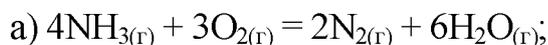
10. Средняя удельная теплоемкость железа в пределах 273–500 К равна 0,486 кДж/(кг·К). Определите изменение энтропии при нагревании 1 кг железа от 373 до 423 К.

11. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 3 моль уксусной кислоты CH_3COOH , если температура плавления CH_3COOH равна 289,6 К, а удельная теплота плавления кислоты составляет 194 Дж/(г·К).

12. Вычислите изменение энтропии и изменение энергии Гиббса в ходе реакции при 298 К, используя справочные данные для S_{298}° и ΔG_{298}° всех участников реакции (см. таблицу 1 приложения):



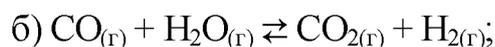
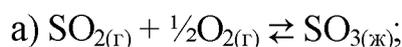
13. Определите, какая из реакций характеризуется минимальным значением $\Delta G_{r,298}^{\circ}$, используя справочные данные из таблицы 1 приложения:



14. Вычислите стандартную энергию Гиббса биохимической реакции гликолиза, используя справочные данные (см. таблицу 1 приложения):



15. На основании значений $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и S_{298}° реагирующих веществ (см. таблицу 1 приложения) вычислите $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ для следующих процессов и определите направление их протекания:



16. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции тепловой денатурации трипсина при температуре 323 К, если $\Delta H_{r,298}^{\circ} = 283$ кДж/моль, $\Delta S_{r,298}^{\circ} = 288$ Дж/(моль·К).

17. Рассчитайте $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ реакции:

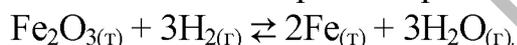


и сделайте вывод о возможности ее протекания в прямом направлении в стандартных условиях. При какой температуре хлорид аммония начнет разлагаться самопроизвольно.

18. Найдите изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии в ходе синтеза 10 моль аммиака при 700 К, если изобарные молярные теплоемкости газов зависят от температуры следующим образом (Дж/моль·К):

$$C_{p,298}(\text{N}_2) = 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T; \quad C_{p,298}(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2;$$
$$C_{p,298}(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2.$$

19. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможно ли протекание этой реакции при стандартных условиях?

Будет ли эта реакция протекать при температуре 1000 К? Ответ подтвердите расчетами значений $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ и $\Delta G_{r,1000}^{\circ}$.

20. Прямая или обратная реакция будет протекать в системе при стандартных условиях:



При какой температуре направление реакции изменится на противоположное? Ответ мотивируйте расчетами, используя таблицу 1 приложения.

21. Рассчитайте $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ биохимической реакции фосфорилирования глюкозы, если $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (глюкозо-1-фосфат) = -1789,5 кДж/моль, используя справочные данные (см. таблицу 1 приложения):

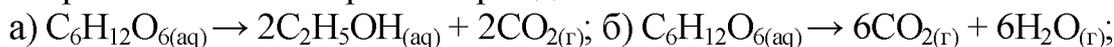


22. Будет ли реакция образования дипептида глицилглицина (Гли-Гли) из глицина (Гли) протекать самопроизвольно при стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетами. Рассчитайте изменение энтропии в ходе данной реакции, если $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (Гли-Гли) = -492,1 кДж/моль, $S_{f,298}^{\circ} = 231,4$ Дж/(моль·К):



23. В организме человека в результате метаболизма образуется глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, который далее окисляется до углекислого газа и воды. Напишите уравнение протекающей реакции, рассчитайте тепловой эффект реакции при стандартных условиях, а также $\Delta G_{r,298}^{\circ}$.

24. Рассчитайте (см. таблицу 1 приложения) и сравните значения $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ для биохимических реакций окисления глюкозы. Какой процесс является наиболее вероятным с точки зрения термодинамики?



Раздел 3. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

3.1. Химическое равновесие

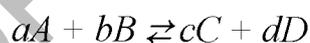
Все химические реакции можно разделить на *обратимые* и *необратимые*. Обратимыми являются реакции, которые могут протекать в двух взаимно противоположных направлениях, например, синтез аммиака из простых веществ. Необратимыми являются реакции, которые протекают только в одном направлении, например, реакция нейтрализации, горение угля. Большинство химических реакций в определенных условиях являются обратимыми.

В ходе протекания обратимых реакций возможно наступление такого состояния, при котором скорости прямой и обратной реакций будут равны друг другу, а концентрации или парциальные давления (в случае газов) всех участников реакции будут постоянны во времени при неизменности внешних условий. Это состояние называется *химическим равновесием*.

С термодинамической точки зрения в состоянии равновесия $\Delta G = 0$ для изобарных процессов или $\Delta F = 0$ для изохорных процессов.

Состояние химического равновесия при протекании реакции при заданных условиях характеризуется величиной, которая называется *константой химического равновесия*. Константу химического равновесия можно выразить как через равновесные концентрации веществ (K_C), так и через равновесные парциальные давления для газофазных реакций (K_p).

Для гомогенной реакции:



константа равновесия реакции, выраженная через концентрации веществ, имеет вид:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (3.1)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ, моль/л.

Если реакция гетерогенная, то в выражении для K_C учитывают только концентрации веществ, находящихся в растворе, концентрации газообразных и твердых веществ не учитывают.

Если все участники приведенной выше реакции – газообразные вещества, то константу равновесия реакции можно выразить через равновесные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (3.2)$$

где P_C, P_D, P_A, P_B – равновесные парциальные давления веществ, Па; атм.

Если реакция гетерогенная, то в выражении для K_p учитываются равновесные парциальные давления только газообразных веществ.

Константы химического равновесия K_C и K_p зависят от природы реагирующих веществ и температуры и не зависят от концентраций и парциальных давлений веществ, а также от общего давления в системе.

В то же время для одной и той же реакции численные значения констант K_p и K_C могут зависеть от единиц измерения концентрации (моль/л, моль/м³) или парциального давления (Па, атм, бар), поэтому указывают формальную размерность констант.

Константы K_C и K_p связаны друг с другом соотношением:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \quad (3.3)$$

где K_C имеет формальную размерность (моль/л) ^{$\Delta\nu$} ;

$R = 8,314$ Дж/(моль·К), если K_p имеет формальную размерность (кПа) ^{$\Delta\nu$} ;

$R = 0,082$ л·атм/моль, если K_p имеет формальную размерность (атм) ^{$\Delta\nu$} ,

$\Delta\nu$ – изменение химического количества газообразных веществ, соответствующего их стехиометрическим коэффициентам в уравнении, при протекании обратимой реакции:

$$\Delta\nu = (c + d) - (a + b). \quad (3.4)$$

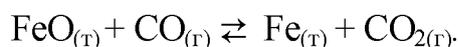
Примеры решения задач

Пример 3.1

Вычислите константу равновесия реакции восстановления FeO оксидом углерода (II) при 1000 К и давлении 101,3 кПа, если установлено, что равновесная смесь газов содержала 39 % CO₂.

Решение

Запишем уравнение реакции восстановления железа из его оксида:



Константа равновесия будет иметь вид:

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})}.$$

Вычислим парциальные давления газов, используя формулу:

$$p_X = p \cdot \varphi(X),$$

где p_X – парциальное давление газа X ; $\varphi(X)$ – объемная доля газа;
 p – общее давление в системе.

$$p(\text{CO}_2) = 0,39 \cdot 101,3 = 39,51 \text{ (кПа)}; \quad p(\text{CO}) = 0,61 \cdot 101,3 = 61,79 \text{ (кПа)}.$$

$$K_p = \frac{39,51}{61,79} = 0,639.$$

Пример 3.2

При 2273 К общее давление в системе равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Объемный состав смеси в момент равновесия для реакции был следующий:

88,72 % CO_2 ; 7,52 % CO ; 3,76 % O_2 . Найдите K_p и K_C для реакции:



Решение

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции:

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO}) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{CO}_2)}.$$

Определим парциальные давления веществ:

$$p(\text{CO}_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p(\text{CO}) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0752 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p(\text{O}_2) = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Вычислим константу равновесия реакции K_p :

$$K_p = \frac{(0,0762 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0381 \cdot 10^5}{(0,8990 \cdot 10^5)^2} = 27,35 \text{ Па} = 27,35 \cdot 10^{-3} \text{ (кПа)}.$$

Рассчитаем константу равновесия K_C на основании соотношения (3.3):

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \quad \Delta\nu = 3 - 2 = 1.$$

$$K_C = \frac{27,35 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 2273} = 1,47 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Пример 3.3

Для обратимой эндотермической реакции: $\text{A}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{B}_{(\text{г})}$ в начальный момент времени концентрации веществ (моль/л) равны: $C(\text{A}) = 6$, $C(\text{B}) = 2$. Константа равновесия равна 1,5. Рассчитайте равновесный состав смеси.

Решение

Запишем константу равновесия для данной реакции:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]},$$

где $[A]$ и $[B]$ – равновесные концентрации веществ.

Пусть прореагировало к моменту равновесия x моль вещества А, тогда концентрации веществ к моменту равновесия установились следующие (моль/л):

$$[A] = 6 - x; \quad [B] = 2 + x.$$

Подставим эти значения в уравнение и вычислим x :

$$1,5 = \frac{2 + x}{6 - x};$$

$$1,5 \cdot (6 - x) = 2 + x; \quad x = 2,8 \text{ моль.}$$

Вычислим равновесные концентрации веществ (моль/л):

$$[A] = 6 - 2,8 = 3,2; \quad [B] = 2 + 2,8 = 4,8.$$

3.2. Уравнение изотермы химической реакции

Константа равновесия связана с термодинамическими параметрами и функциями системы.

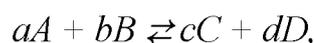
Константа равновесия связана с энергией Гиббса соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (3.5)$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса системы в состоянии равновесия.

Таким образом, зная значение ΔG° для реакции, можно рассчитать константу равновесия и наоборот.

Если в системе протекает химическая реакция:



то система находится в неравновесном состоянии, изменение изобарного потенциала описывается формулой:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_p, \quad (3.6)$$

где P_p – величина, которая рассчитывается аналогично константе равновесия

K_p , однако, в отличие от нее, парциальные давления веществ в данном уравнении не являются равновесными:

$$P_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (3.7)$$

Если подставить выражение (3.5) в формулу (3.6), то получают **уравнение изотермы**:

$$\Delta G = RT(\ln P_p - \ln K_p). \quad (3.8)$$

Аналогично можно записать уравнение изотермы для реакции, протекающей в растворе при постоянной температуре и объеме:

$$\Delta F = RT(\ln P_C - \ln K_C). \quad (3.9)$$

Величина P_C рассчитывается по формуле:

$$P_C = \frac{C_{(C)}^c \cdot C_{(D)}^d}{C_{(A)}^a \cdot C_B^b}, \quad (3.10)$$

где $C_{(C)}$, $C_{(B)}$, $C_{(C)}$, $C_{(D)}$ – молярные неравновесные концентрации веществ А, В, С и D при заданных условиях.

Уравнения (3.8–3.9) позволяют рассчитать направление протекания реакции при заданных концентрациях или давлениях веществ. Для этого надо рассчитать значение P_p или P_C и сравнить его со значением константы равновесия:

1. Если $P_p < K_p$, или $P_C < K_C$, то реакция протекает самопроизвольно.
2. Если $P_p = K_p$, или $P_C = K_C$, то система находится в состоянии равновесия.
3. Если $P_p > K_p$, или $P_C > K_C$, то реакция самопроизвольно не протекает.

3.3. Влияние температуры на константу равновесия

На константу равновесия влияет температура. Эта зависимость описывается **уравнением изобары** для изобарных процессов:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (3.11)$$

и **уравнением изохоры** для изохорных процессов:

$$\frac{\Delta U}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V. \quad (3.12)$$

Из приведенных выше уравнений видно, что для экзотермических процессов ($\Delta H < 0$) с ростом температуры константа равновесия уменьшается, а для эндотермических процессов ($\Delta H > 0$) – увеличивается, что соответствует **принципу Ле-Шателье–Брауна**:

если на систему, находящуюся в химическом равновесии, оказать какое-либо воздействие (изменить температуру, давление, концентрации веществ), то равновесие сместится в сторону той реакции, которая уменьшает оказанное воздействие.

Часто уравнения изобары и изохоры химической реакции применяют в интегральной форме:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.13)$$

где $K_{p_1}, K_{p_2}, K_{C_1}, K_{C_2}$ – константы химического равновесия при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Примеры решения задач

Пример 3.4

Оцените возможность протекания реакции при температуре 500 К:



если константа равновесия равна $3,28 \text{ МПа}^{-1}$, а парциальные давления PCl_3 , Cl_2 и PCl_5 в исходной смеси равны соответственно: 0,05; 0,01 и 0,025 МПа.

Решение

Для решения задачи необходимо записать уравнение изотермы:

$$\Delta G = RT (\ln P_p - \ln K_p),$$

где P_p рассчитывается аналогично константе равновесия, однако парциальные давления веществ берутся не равновесные, а исходные:

$$P_p = \frac{0,025}{0,05 \cdot 0,01} = 50,0 \text{ МПа}^{-1}.$$

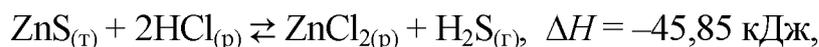
Подставим полученное значение в уравнение изотермы:

$$\Delta G = 8,314 \cdot 500 (\ln 50 - \ln 3,28) = 11324 \text{ (Дж)}.$$

Положительное значение изменения энергии Гиббса реакции свидетельствует о том, что при заданных параметрах реакция будет самопроизвольно протекать в обратном направлении.

Пример 3.5

Для реакции:



константа равновесия K_p при 773 К равна 0,0555 атм. Определите константу равновесия K_p и $\Delta G_{r,T}^\circ$ для реакции при 1000 К.

Решение

Уравнение изобары для данного процесса будет иметь вид:

$$\ln \frac{K_{1000}}{K_{773}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{1000} \right).$$

$$\ln K_{1000} = -\frac{45850}{8,314} \left(\frac{1000 - 773}{773 \cdot 1000} \right) + \ln 0,0555 = -1,62; K_{1000} = 0,2 \text{ (атм)}.$$

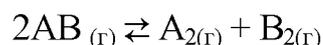
Рассчитаем изменение энергии Гиббса по формуле:

$$\Delta G_{r,T}^\circ = -RT \ln K_p;$$

$$\Delta G_{r,1000}^\circ = -RT \ln K_{1000} = -8,314 \cdot 1000 (-1,62) = 13,469 \text{ (кДж)}.$$

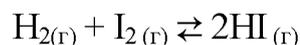
3.4. Задачи

1. При некоторой температуре константа равновесия обратимой реакции:



равна 2. Какова степень термической диссоциации вещества АВ при этой температуре?

2. При некоторой температуре равновесие в системе:



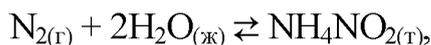
установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{H}_2] = 0,25$; $[\text{I}_2] = 0,05$; $[\text{HI}] = 0,9$. Определите исходные концентрации иода и водорода и константу равновесия реакции при условии, что исходными веществами были только иод и водород.

3. Состав равновесной смеси при 1000 К в реакции:



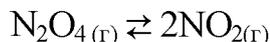
таков: $p(\text{SO}_2) = 47,611$ кПа; $p(\text{O}_2) = 16,917$ кПа; $p(\text{SO}_3) = 36,975$ кПа. Вычислите значения K_p и K_C .

4. Рассчитайте $\Delta G_{r,298}^\circ$ и константу равновесия реакции:



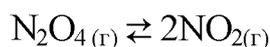
а также сделайте вывод о возможности ее протекания в стандартных условиях, если $\Delta G_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_2) = 115,94$ кДж/моль.

5. Рассчитайте K_p и K_C для реакции:



при 773 К, если к моменту равновесия продиссоциировало 65 % N_2O_4 , а его исходная концентрация была равна 5 моль/л.

6. При 323 К и давлении 34,85 кПа степень диссоциации оксида азота N_2O_4 равна 63 %. Определите значения K_p и K_C для данной реакции:

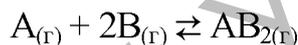


7. Определите, может ли при 900 К протекать реакция:



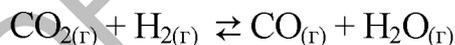
если $K_p = 2,043 \cdot 10^{-2}$ (Па⁻¹), а исходные парциальные давления веществ равны: $p(\text{SO}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ Па; $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ Па; $p(\text{SO}_3) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ Па.

8. Для газовой реакции:



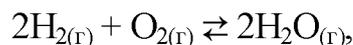
известно значение константы равновесия $K_p = 6 \cdot 10^5$ атм⁻² при 300 К. Рассчитайте $\Delta G_{r,T}^\circ$ при 350 К, если $\Delta H_{r,T}^\circ$ в этом интервале температур приблизительно постоянна и равна -50 кДж/моль.

9. Для реакции:



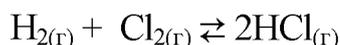
константа равновесия при 1000 К равна 1,36, а при 1200 К равна 0,68. Определите тепловой эффект реакции в данном температурном интервале и константу равновесия при 1100 К.

10. Вычислите константу равновесия реакции при 1560 К:



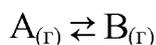
если константа равновесия K_p при 1500 К равна 11,42 кПа⁻¹. Тепловой эффект реакции при 1560 К равен 476,6 кДж/моль.

11. Для реакции:



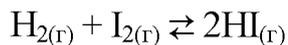
начальное давление компонентов в реакционном сосуде для водорода, хлора и хлороводорода составляло соответственно 1,5; 5,0 и 10 Па. Константа равновесия при данной температуре равна 50. Определите равновесные концентрации веществ и направление протекания реакции.

12. Для обратимой экзотермической реакции:



в начальный момент времени концентрации веществ (моль/л) равны: $C(\text{A}) = 2$, $C(\text{B}) = 0$. Константа равновесия равна 4. Рассчитайте равновесный состав данной смеси.

13. Найдите состав равновесной смеси, если при 718 К для реакции:

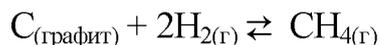


константа равновесия равна 45,7, а исходные вещества взяты в мольном соотношении 3 : 2.

14. При температуре 800 К и нормальном давлении степень диссоциации сероводорода составляет 8,7 %. Вычислите K_p и K_C этой реакции, протекающей в газовой фазе:



15. Вычислите константу равновесия реакции:



при 298 К, если стандартная энтальпия образования метана равна $-74,85$ кДж/моль, а значения стандартной энтропии для метана, графита и водорода равны соответственно: 186,27; 5,74 и 130,52 Дж/(моль·К).

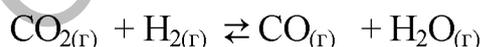
16. При 323 К количество нативной формы рибофлавина в 390 раз превышает количество денатурированной, а при 373 К – в 6 раз. Рассчитайте энтальпию реакции денатурации рибофлавина и равновесный состав смеси при 383 К, считая, что в интервале 323–373 К энтальпия постоянна.

17. При исследовании реакции:



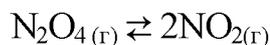
обнаружили, что если смешать вещества в количествах: 1,00 моль А, 2,00 моль В и 1,00 моль D, то в равновесной смеси при 250 К и общем давлении 1 бар будет находиться 0,70 моль вещества С. Рассчитайте мольную долю каждого вещества в состоянии равновесия, константу равновесия и $\Delta G_{r,T}^\circ$ реакции.

18. В состоянии равновесия системы:



реакционная смесь имела следующий объемный состав: 22 % CO_2 , 41 % H_2 , 17 % CO , 20 % H_2O . Вычислите K_p и K_C для этой реакции при температуре 1900 К и давлении 98500 кПа.

19. Константа равновесия реакции (K_C):



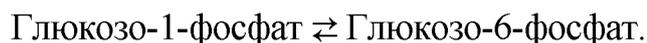
при 298 К равна 0,1 (моль/л). В каком направлении будет протекать реакция при следующих концентрациях веществ: $C(\text{N}_2\text{O}_4) = C(\text{NO}_2) = 0,005$ моль/л?

20. В реакции гидролиза АТФ:



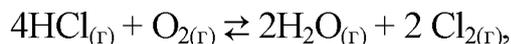
стандартная энергия Гиббса и энтальпия реакции при 298 К равны соответственно 5,4 и $-19,7$ кДж/моль. Рассчитайте изменение энтропии данной реакции при этой температуре. Вычислите константу равновесия и энергию Гиббса этой реакции при 310 К. В каком направлении будет протекать реакция при 310 К, $\text{pH} = 8$ и активностях ионов АТФ^{4-} , АДФ^{3-} и HPO_4^{2-} , равных 0,01 моль/л?

21. В печени протекает ферментативный процесс:



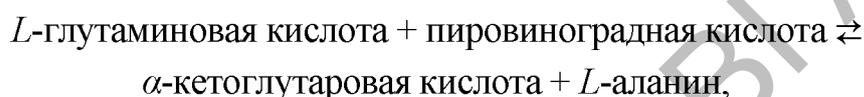
При 37 °С равновесные концентрации веществ (моль/л) равны: 0,001 и 0,019 соответственно для исходного вещества и продукта реакции. Рассчитайте константу равновесия и изменение энергии Гиббса для этого процесса. В каком направлении реакция протекает самопроизвольно при данных условиях?

22. Определите, будет ли при 525 К протекать реакция:



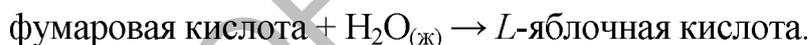
если $K_p = 4,84 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}$, а парциальные давления реагирующих веществ следующие: $p(\text{HCl}) = p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Па}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{Cl}_2) = 10^4 \text{ Па}$.

23. Определите направление протекания биохимической реакции:



если константа равновесия реакции равна 1,11, а исходные концентрации веществ равны: $C(\text{L-глутаминовая кислота}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, $C(\text{пировиноградная кислота}) = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $C(\alpha\text{-кетоглутаровая кислота}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $C(\text{L-аланин}) = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

24. Рассчитайте ΔG реакции превращения фумаровой кислоты в L-яблочную (7 стадия цикла Кребса) при температуре 298 К, используя данные таблицы 1 приложения, если $\Delta G_{f,298}^\circ(\text{L-яблочная кислота}) = -493,87 \text{ кДж/моль}$:



Раздел 4. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

4.1. Правило фаз Гиббса

Фазовое равновесие – равновесие, которое устанавливается в *гетерогенной системе*, т.е. в системе, состоящей из нескольких фаз.

Фаза – совокупность *гомогенных частей гетерогенной системы*, имеющих *одинаковый состав, химические и физические свойства, и отделенная от других частей системы поверхностью раздела*.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные. Например, ненасыщенный раствор соли в воде – однофазная система, гомогенная, а вода с кусочками льда является двухфазной системой, гетерогенной.

Составляющее вещество – вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее длительное время.

Важным понятием является *число независимых компонентов*, которое определяется как разность между числом составляющих веществ и числом уравнений, связывающих их концентрации.

Число степеней свободы системы – число параметров системы (температура, давление), которые можно менять произвольно в определенных пределах, при этом число фаз остается неизменным.

Между числом фаз равновесной системы, числом независимых компонентов и числом степеней свободы справедливо соотношение, которое носит название **правило фаз Гиббса**:

число степеней свободы равновесной гетерогенной системы равно разности между числом независимых компонентов и числом фаз плюс число параметров, определяющих состояние системы.

$$f = k - \Phi + n, \quad (4.1)$$

где f – число степеней свободы;

k – число независимых компонентов системы;

Φ – число фаз;

n – число параметров.

4.2. Фазовые превращения

Фазовый переход – переход вещества из одной фазы в другую, не сопровождающийся химическими превращениями.

К фазовым переходам первого рода относятся следующие изотермические процессы:

испарение (жидкость \rightarrow пар), конденсация (пар \rightarrow жидкость), кристаллизация (жидкость \rightarrow твердое), плавление (твердое \rightarrow жидкость), возгонка (твердое \rightarrow пар), десублимация (пар \rightarrow твердое).

Фазовый переход первого рода всегда сопровождается определенным тепловым эффектом, который называется теплотой (энтальпией) фазового пере-

хода, а также изменением объема и энтропии системы.

Влияние внешних условий на температуру фазового превращения в системе описывается **уравнением Клаузиуса–Клапейрона**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}} \Delta V}, \quad (4.2)$$

где $\frac{dp}{dT}$ – производная давления по температуре при данной температуре перехода, Па/К;

$\Delta H_{\text{ф.н.}}$ – тепловой эффект фазового перехода, Дж/моль;

$T_{\text{ф.н.}}$ – температура фазового перехода, К;

ΔV – изменение молярного объема вещества при фазовом превращении, м³/моль.

В процессе плавления у большинства веществ объем увеличивается, т.е. $\Delta V > 0$, тогда при повышении давления температура плавления вещества увеличивается. Однако при плавлении льда объем уменьшается, $\Delta V < 0$, поэтому с увеличением давления температура плавления льда понижается.

Для процессов с участием газообразной фазы (процессы испарения, кипения, конденсации) $\Delta V \approx V_{\text{пара}}$, так как объем пара значительно больше объема жидкости. При невысоких давлениях, $p < 1$ атм, в первом приближении, можно считать пар идеальным газом. Тогда, учитывая, что для одного моля идеального газа:

$$V = \frac{RT}{p},$$

можно получить следующее соотношение:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}. \quad (4.3)$$

В интегральной форме это уравнение принимает вид:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (4.4)$$

где T_1, T_2 – температуры кипения (испарения) вещества при давлениях p_1 и p_2 соответственно.

Используя формулу (4.3), можно рассчитать температуру кипения (испарения) при изменении давления в системе, или, зная температуры кипения вещества при двух давлениях, рассчитать теплоту испарения с точностью, сравнимой с экспериментальным определением.

Кроме того, для неполярных веществ теплоту испарения можно приблизительно оценить (с ошибкой 10–30 %) по **правилу Трутона**:

$$\Delta H_{исп} = 88T_{кип}, \quad (4.5)$$

где $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения вещества, Дж/моль;
 $T_{кип}$ – температура кипения при давлении 1 атм.

Для органических веществ справедливо соотношение:

$$\Delta H_{плав} = 55T_{пл}, \quad (4.6)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления органического вещества.

Примеры решения задач

Пример 4.1

Определите температуру кипения воды при давлении 2 атм, если теплота испарения воды при 373,15 К равна 40,46 кДж/моль.

Решение

Используем формулу (4.2):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.} \Delta V} = \frac{\Delta H_{исп}}{T(V_n - V_{ж.})} \text{ или } \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T(V_n - V_{ж.})}$$

При 373 К, $p = 1$ атм, молярный объем 18 г жидкой воды равен $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Найдем молярный объем водяного пара при 373,15 К:

$$V_n = \frac{22,4 \cdot 373}{273} = 30,6 \text{ (л)} = 30,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$\Delta p = p_2 - p_1 = 2 - 1 = 1 \text{ (атм)} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Рассчитаем изменение температуры кипения воды:

$$\Delta T = \frac{\Delta p T (V_n - V_{ж.})}{\Delta H_{исп.}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 373,15 (30,6 \cdot 10^{-3} - 18 \cdot 10^{-6})}{40460} = 28,57 \text{ (К).}$$

$$T_{кип} = 373,15 + 28,57 = 401,72 \text{ (К).}$$

Пример 4.2

Под каким давлением будет кипеть вода при 370 К, если удельная теплота испарения воды равна 40,46 кДж/моль?

Решение

Для решения используем уравнение (4.4):

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{ф.н.}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2},$$

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{40640(373,15 - 370)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 370 \cdot 373,15} = 0,0484; \frac{p_2}{p_1} = 1,1179;$$

$$p_1 = 679,8 \text{ (мм рт. ст.)}$$

Пример 4.3

Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1 К. При 273,15 К энтальпия плавления льда равна 6,0024 кДж/моль, молярные объемы жидкой воды и льда равны $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ и $19,6344 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ соответственно.

Решение

Изменение молярного объема при плавлении льда равно:

$$\Delta V = 18 \cdot 10^{-6} - 19,6344 \cdot 10^{-6} = -1,6344 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^3/\text{моль)}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{плавл}}}{T \Delta V_{\text{плавл}}} = \frac{6002,4}{273,15 \cdot (-1,6344 \cdot 10^{-6})} = -1,345 \cdot 10^7 \text{ (Па/К)} = -135 \text{ атм/К}.$$

Таким образом, для понижения температуры плавления льда на 1 К давление необходимо повысить на 135 атм.

4.3. Однокомпонентные системы.

Диаграмма состояния воды

Для описания однокомпонентных систем обычно используют два параметра: давление и температуру. В этом случае уравнение Гиббса принимает вид:

$$f = k - \Phi + n = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi,$$

где Φ – число фаз в системе.

Процессы фазовых превращений удобно анализировать, используя *фазовые диаграммы* (диаграммы состояния). Они показывают зависимость фазового состава системы от температуры и давления.

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды при низких давлениях (рисунок 4.1).

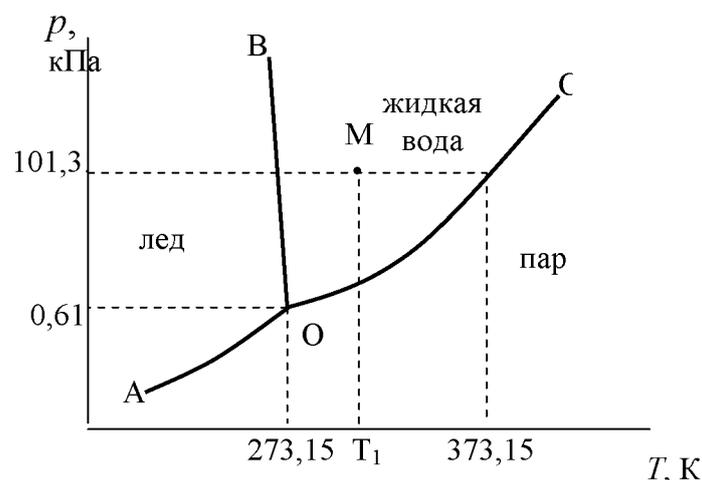


Рисунок 4.1 - Диаграмма состояния воды при низких давлениях

На диаграмме представлена вода в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом (лед), газообразном (пар). Каждая точка, находящаяся на диаграмме, отражает соответствующее агрегатное состояние системы и характеризуется определенными значениями температуры и давления.

Например, точке М соответствует жидкая вода, находящаяся при $p = 101,3$ кПа и температуре T_1 . Для точки М число степеней свободы равно 2 ($f = 3 - 1$), система является *бивариантной*.

Это значит, что можно изменять температуру и давление в определенных пределах (в области ВОС) и вода останется жидкостью. Аналогичная ситуация для точек, находящихся в областях твердой фазы АОВ и в области пара АОС.

Линия ОВ (*кривая плавления*) показывает зависимость температуры плавления льда от давления, а линия ОС (*кривая испарения*) показывает влияние давления на температуру кипения воды.

Точки, лежащие на линии ОВ, соответствуют равновесию «жидкость – лед», т.е. в этих точках сосуществуют 2 фазы, поэтому число степеней свободы для системы равно 1 ($f = 3 - 2$), т.е. система *моновариантна*. Это значит, что можно изменять только один из параметров, не нарушая число фаз, либо температуру, либо давление, при этом другой параметр автоматически изменится. То же относится к точкам, расположенным на линии ОС, которая характеризует равновесие «жидкость – пар», и на линии АО (кривая возгонки), которая отвечает равновесию «лед – пар».

В точке О в равновесии сосуществуют сразу три фазы, эта точка называется *тройной*. Число степеней свободы равно 0 ($f = 3 - 3$). В этой точке система *инвариантна*. Это означает, что ни один из параметров, при которых сосуществуют 3 фазы: давление 0,61 кПа (4,58 мм рт.ст.) и температура 273,15 К (0,0076 °С) нельзя изменить, в противном случае равновесие нарушится.

Таким образом, с помощью диаграммы состояния воды можно не только определить число фаз в системе для каждого заданного состояния, но также увидеть, что при увеличении внешнего давления температура плавления льда немного уменьшается (кривая плавления), а температура кипения воды значительно увеличивается (кривая испарения).

4.4. Диаграммы плавкости бинарных систем

Для бинарных систем «твердое – жидкость» чаще всего применяют диаграмму «состав – температура», которая называется *диаграмма плавкости*. Диаграмма плавкости строится на основании данных термического анализа, который изучает зависимость между количественным составом смеси и температурой ее плавления.

Фазовые диаграммы бинарных систем «твердое – жидкость», в зависимости от природы образующих систему компонентов, могут быть нескольких видов. Мы познакомимся с диаграммами двух видов систем.

1. *Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом – взаимно нерастворимы.*

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния системы «скандий – ванадий» (рисунок 4.2).

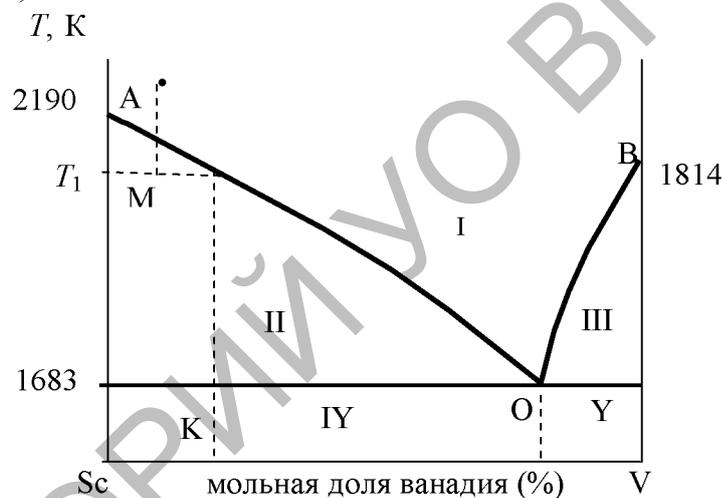


Рисунок 4.2 - Диаграмма состояния системы «скандий – ванадий»

На оси абсцисс отмечают состав системы, как правило, в массовых или мольных долях. На оси ординат отмечают значения температур плавления чистых компонентов, в частности: температура плавления скандия составляет 2190 К, а ванадия – 1814 К.

Линии АО и ОВ называются *линиями ликвидуса*. Каждая точка на этих линиях отвечает равновесию «твердое – жидкость» при различных концентрациях компонентов системы. Горизонтальная линия, проходящая через точку О, называется *линией солидуса*. Эта линия соответствует температуре 1683 К, что означает, что ниже данной температуры система не содержит жидкой фазы.

Область I, расположенная выше линий АО и ОВ, отвечает однофазной системе – расплаву скандия и ванадия.

Область II – гетерогенная двухфазная система, состоящая из кристаллов скандия и расплава, состоящего из скандия и ванадия.

Область III – гетерогенная двухфазная система, образованная кристаллами ванадия и расплавом, состоящим из скандия и ванадия.

В точке О (*точка эвтектики*) при температуре 1683 К происходит одновременно кристаллизация скандия и ванадия и образуется т.н. *эвтектическая*

смесь, которая является идеально перемешанной смесью очень мелких кристаллов обоих металлов. В этой точке наблюдается равновесие между жидкой фазой (расплавом) и твердой (эвтектической смесью), причем количественный состав жидкой и твердой фазы одинаковый.

Состав эвтектики для каждой пары веществ постоянный и зависит только от их природы. Например, в данном случае соотношение компонентов в эвтектической точке будет таким: 14 % Sc и 86 % V.

При дальнейшем охлаждении эвтектики происходит образование твердой двухфазной системы, состоящей из смеси кристаллов обоих компонентов. В области IV в системе находятся крупные кристаллы скандия и кристаллическая эвтектическая смесь, а смесь в области V – крупные кристаллы ванадия и кристаллическая эвтектическая смесь.

Если взять расплав состава, отвечающего на диаграмме точке X, и охладить его до температуры T_1 , то получим точку M, которая находится в области II. Это значит, что при данной температуре и заданном составе системы здесь сосуществуют две фазы: твердая – кристаллы скандия и жидкая – расплав скандия и ванадия. Для количественного определения состава расплава проводят прямую, параллельную оси абсцисс до точки пересечения с линией AO и опускают перпендикуляр, получая точку K. Точка K определяет количественный состав расплава при температуре T_1 .

2. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно взаимно растворимы в жидком и твердом состояниях.

Системы, в которых компоненты обладают сходными свойствами (атомный радиус, тип кристаллической решетки), например, платина и медь при кристаллизации образуют твердые растворы. Рассмотрим диаграмму состояния «платина – медь» (рисунок 4.3).

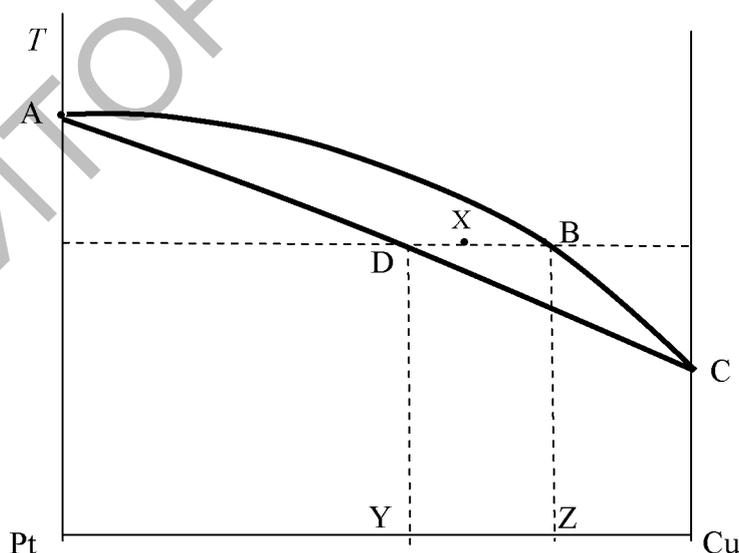


Рисунок 4.3 - Диаграмма состояния системы «платина – медь»

Отношения масс твердого раствора и жидкого раствора равно отношению длин отрезков XB и XD: $\frac{m_{тв.}}{m_{жидк.}} = \frac{[XB]}{[XD]}$.

Точка A соответствует температуре плавления платины; точка C – температуре плавления меди. Выше кривой ликвидуса ABC располагается область

расплава, ниже *кривой солидуса* ADC – область твердого раствора компонентов. Область, расположенная между кривыми ABC и ADC, отвечает равновесному сосуществованию двух фаз – жидкого и твердого растворов компонентов. Для определения состава системы при соотношении компонентов, отвечающих точке X, проводят прямую, параллельную оси абсцисс, которая отсекает на графике отрезок BD (*конноду*). Точка Y отвечает составу твердого раствора, а точка Z – составу жидкого раствора при данной температуре.

Анализ диаграмм плавкости смесей лекарственных веществ используется в фармации, например, при изготовлении порошков. Это позволяет избежать образования эвтектических смесей, которые начинают плавиться уже в момент их приготовления. Это объясняется тем, что температура плавления смеси значительно ниже температуры плавления чистых компонентов. Эвтектические смеси могут образовывать антипирин с фенацетином, ацетилсалициловая кислота с амидопирином, хинина гидрохлорид с антипирином и т.д.

Примеры решения задач

Пример 4.4

По диаграмме плавкости (рисунок 4.4) найдите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 80 % (масс.) фенацетина и 20 % (масс.) антипирина, при 373 К. Какая масса твердой фазы выделится из 0,5 кг смеси при охлаждении системы до эвтектической температуры, если в точке эвтектики фенацетина содержится 33 % (масс.)?

Решение

Система, содержащая 80 % (масс.) фенацетина и 20 % (масс.) антипирина, при 373 К отвечает на диаграмме точке X. В этой точке система двухфазна, состоит из кристаллов фенацетина и расплава состава: 60 % (масс.) фенацетина и 40 % (масс.) антипирина.

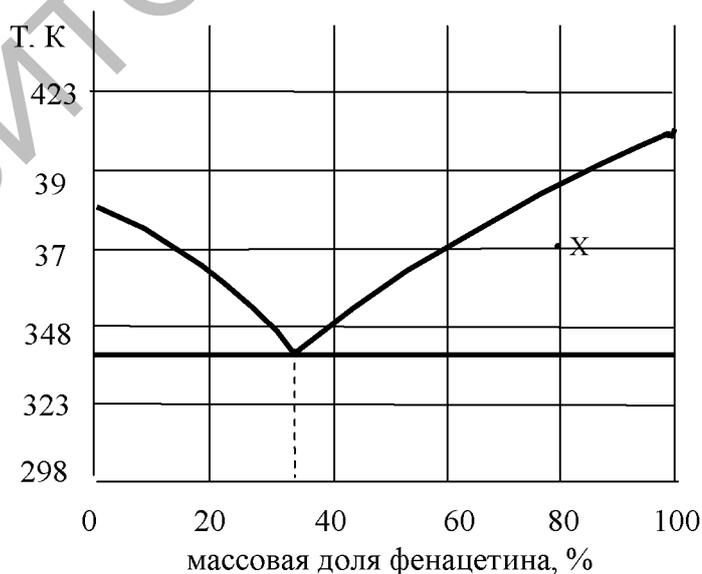


Рисунок 4.4 - Диаграмма плавкости системы «антипирин – фенацетин»

Так как эвтектическая смесь содержит фенацетина меньше, чем анализи-

руемая, то весь антипирин будет содержаться в эвтектической смеси. Масса антипирина в 0,5 кг смеси равна: $0,5 \cdot 0,2 = 0,1$ (кг).

Определим массу эвтектической смеси: $0,1 / 0,33 = 0,303$ (кг).

Найдем массу твердой фазы – фенацетина: $0,5 - 0,303 = 0,197$ (кг).

Пример 4.5

Система «свинец – сурьма» в эвтектической точке имеет такой состав (масс. %): 13 % сурьмы и 87 % свинца. Вычислите, сколько сурьмы выделится, если 10 кг расплава, содержащего 40 % (масс.) свинца, охладить до 706 К. Состав расплава при данной температуре (масс. %): 60 % свинца и 40 % сурьмы.

Решение

Определим массы металлов в 10 кг исходного расплава:

$$m(\text{Sb}) = 10 \cdot 0,6 = 6 \text{ (кг)}; m(\text{Pb}) = 10 \cdot 0,4 = 4 \text{ (кг)}.$$

В расплаве при 706 К будет содержаться 4 кг свинца, это составляет 60 %, значит масса расплава при 706 К будет равна: $4 / 0,6 = 6,67$ (кг).

Масса сурьмы в расплаве составит:

$$m(\text{Sb}) = 6,67 - 4 = 2,67 \text{ (кг)}.$$

Следовательно, при охлаждении исходного расплава до 706 К выделится сурьма в виде кристаллов массой:

$$m(\text{Sb}) = 6 - 2,67 = 3,33 \text{ (кг)}.$$

4.5. Задачи

1. Определите число фаз и число степеней свободы для системы, состоящей из воды и сахара, при н.у.
2. Определите число фаз, число компонентов и число степеней свободы для системы, состоящей из льда и водного раствора хлорида натрия.
3. Вычислите, при какой температуре закипит вода под давлением 4 атмосферы (создается в скороварке), если теплота испарения воды при 373,15 К равна 40,646 кДж/моль. Считайте, что теплота испарения в данном температурном интервале постоянна.
4. При каком давлении температура кипения воды будет 353,15 К? Теплота испарения воды при 373,15 К равна 40,646 кДж/моль.
5. При какой температуре закипит вода в чайнике на вершине Эвереста, если атмосферное давление там составляет 255 мм рт. ст.? Теплота испарения воды при 373,15 К равна 40,646 кДж/моль.
6. Вычислите изменение температуры плавления бензола при увеличении давления до 10 атм, если его температура плавления при атмосферном давлении

нии равна 278,5 К, а теплота плавления равна 97,971 кДж/моль. Разность удельных объемов бензола в жидком и твердом состоянии равна $1,301 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$.

7. При температуре кипения бензола (353,2 К) теплота его испарения равна 30,208 кДж/моль. Определите давление насыщенного пара при двух температурах: 273 К и 298 К.

8. Как изменится температура кипения воды при увеличении давления на 20 мм рт. ст.? При 373,15 К и 1 атм теплота испарения воды равна 40,646 кДж/моль, объем 1 моль жидкой воды – 18,78 мл, объем 1 моль водяного пара – 30,199 дм³.

9. Вычислите теплоту испарения лекарственного средства в интервале температур 273–298 К, если давление пара при этих температурах равно 101,3 кПа и 120 кПа соответственно.

10. Вычислите теплоту испарения метана, если при температуре 88,2 К давление паров составило $8 \cdot 10^3$ Па, а при температуре 112,2 К давление паров равно атмосферному.

11. Из скольких фаз состоит система, содержащая 20 % (масс.) висмута и 80 % (масс.) кадмия при температуре 523 К, если в эвтектической точке содержится 60 % (масс.) висмута? Сколько степеней свободы имеет эта система (рисунок 4.5)?

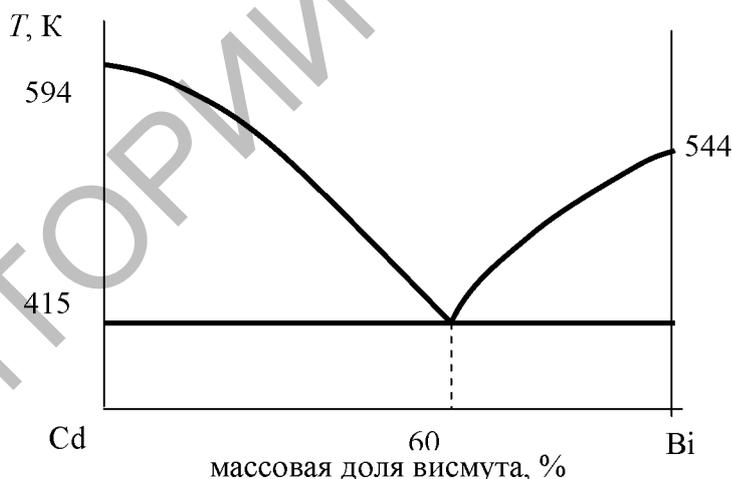


Рисунок 4.5 - Диаграмма плавкости системы «кадмий – висмут»

12. Сплав содержит 24 % (масс.) Cd и 76 % Bi. В 1 кг сплава содержится 160 г висмута в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Определите процентный состав эвтектики.

13. Эвтектика сплава «серебро – медь» имеет состав 28 % (масс.) Cu и 72 % (масс.) Ag. Какая масса эвтектики находится в 750 г сплава, содержащего 63 % Cu и 37 % Ag?

14. Плотность твердого фенола равна 1072 кг/м³, жидкого – 1056 кг/м³, теплота плавления фенола составляет $1,044 \cdot 10^5$ Дж/кг, температура плавления при давлении равна 314,2 К. Вычислите температуру плавления фенола при давлении $5,065 \cdot 10^7$ Па.

15. Расплав массой 300 г, содержащий 30 % (масс.) кадмия и 70 % (масс.) висмута, охладили до 415 К (рисунок 4.5). Определите массу металла, который выделится в виде кристаллов при этой температуре, если в эвтектике содержится 60 % висмута?

16. По диаграмме плавкости системы «парафин – метилстеарат» (рисунок 4.6) определите примерный состав расплава для системы, содержащей 20 % (масс.) метилстеарата и 80 % (масс.) парафина при температуре 40 °С. Рассчитайте массу твердой фазы, если масса смеси равна 100 г.

Температура плавления суппозиторий, изготовленных на липофильной основе, не должна превышать 37 °С. Определите примерный количественный состав смеси, удовлетворяющий данному требованию.

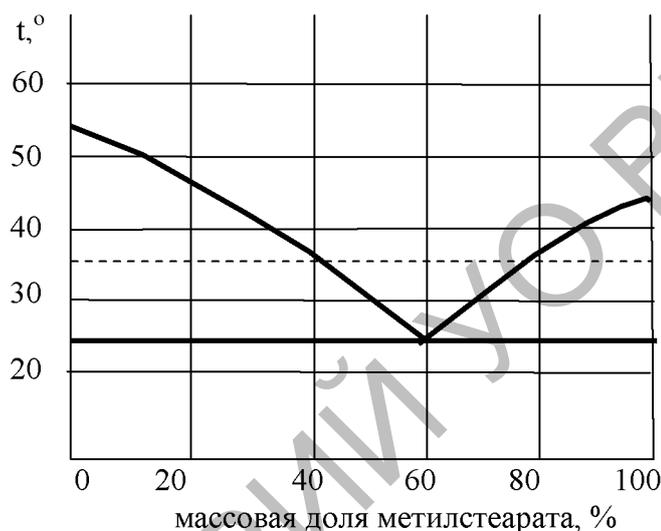


Рисунок 4.6 - Диаграмма плавкости системы «парафин – метилстеарат»

17. По диаграмме плавкости (рисунок 4.7) определите количество фаз и их примерный состав при температуре 1573 К в системе, содержащей 60 % (масс.) никеля и 40 % (масс.) меди.

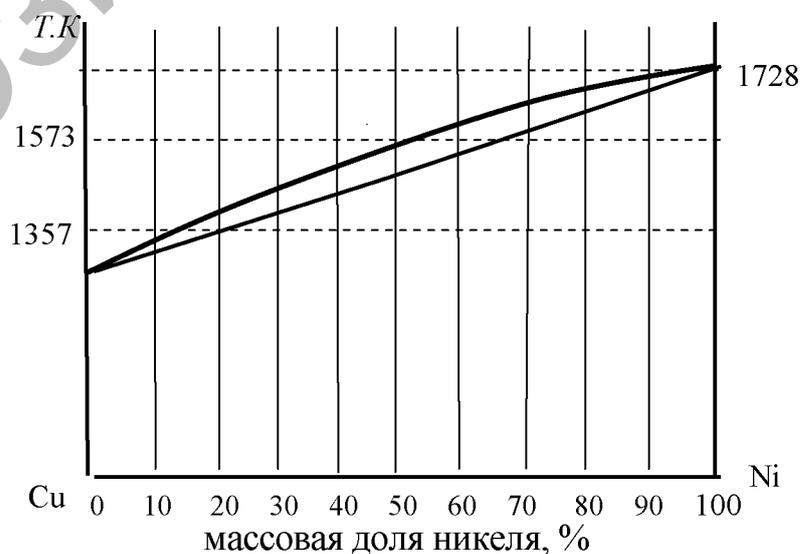


Рисунок 4.7 - Диаграмма плавкости системы «медь – никель»

Раздел 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ

5.1. Растворы. Способы выражения состава растворов

Раствор – это гомогенная система, состоящая из нескольких компонентов, количественный состав которой может изменяться в определенных пределах. Раствор занимает промежуточное положение между смесью веществ и химическим соединением.

По агрегатному состоянию растворы делятся на твердые (сплавы металлов), жидкие (растворы солей, кислот, щелочей), газообразные (воздух).

Состав раствора является его важнейшей характеристикой, которая определяет свойства раствора.

Существует несколько способов выражения концентрации растворенного вещества:

1) *массовая доля* (ω_i) – отношение массы i -го компонента раствора к массе раствора:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m(p - pa)} (100\%); \quad (5.1)$$

2) *объемная доля* (φ_i) – отношение объема i -го компонента раствора к объему раствора:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V(p - pa)} (100\%); \quad (5.2)$$

3) *молярная доля* (x_i) – отношение химического количества i -го компонента раствора к сумме химических количеств всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} (100\%); \quad (5.3)$$

4) *молярная концентрация* (C_i) – отношение химического количества i -го компонента раствора к объему раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V(p - pa)} [\text{моль/л; моль/м}^3]^*; \quad (5.4)$$

5) *молярная концентрация эквивалента, эквивалентная, нормальная* (C_n) – отношение химического количества эквивалента i -го компонента раствора ($n_{\text{эkv}}$) к объему раствора:

$$C_n = \frac{n_{\text{эkv.}}}{V(p - pa)} [\text{моль/л; моль/м}^3]; \quad (5.5)$$

* В данном пособии, как и в большинстве учебников, используется внесистемная единица измерения молярной и эквивалентной концентрации [моль/л].

б) *молярная концентрация* (C_m) – отношение химического количества i -го компонента раствора к массе растворителя (кг):

$$C_m = \frac{n_i}{m(\text{р-ля})} \text{ [моль/кг]}. \quad (5.6)$$

5.2. Классификация жидких систем

Системы, состоящие из двух жидкостей, можно классифицировать по взаимной растворимости компонентов на три группы:

1. Жидкости смешиваются друг с другом в любых соотношениях, т.е. неограниченно растворимые друг в друге (вода – этанол, бензол – толуол).
2. Жидкости, ограниченно растворимые друг в друге (вода – фенол, вода – анилин).
3. Жидкости, практически не растворимые друг в друге (вода – ртуть, вода – бензол).

5.3. Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге

Если две жидкости А и В близки по своей природе и по свойствам, то они образуют *идеальный раствор*. В таком растворе силы взаимодействия между молекулами веществ А и В примерно одинаковы. При образовании идеального раствора его объем является суммой объемов исходных жидкостей, отсутствует тепловой эффект растворения. Свойства таких растворов аддитивны. Испарение каждой жидкости в идеальном растворе происходит независимо от присутствия другой жидкости. В таком случае справедливо соотношение:

$$p_{\text{общ.}} = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B, \quad (5.7)$$

где p_A, p_B – парциальные давления паров веществ А и В над раствором, Па;
 p_A°, p_B° – парциальные давления паров веществ А и В над чистыми жидкостями А и В, Па;

x_A, x_B – мольные доли веществ А и В в растворе.

Если одно из веществ нелетучее, например В, тогда $p_B = 0, p_B^{\circ} = 0$.

Учитывая, что $x_A = 1 - x_B$, уравнение (5.7) принимает вид:

$$p_A = p_A^{\circ} (1 - x_B), \text{ или } \frac{p_A^{\circ} - p_A}{p_A^{\circ}} = x_B. \quad (5.8)$$

Это выражение известно, как **первый закон Рауля**:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором численно равно мольной доле растворенного вещества.

Для изучения равновесий «пар – раствор» применяются диаграммы кипения, которые для идеальных растворов имеют вид вытянутого овала.

Рассмотрим диаграмму кипения для идеального раствора двух жидкостей А и В (рисунок 5.1).

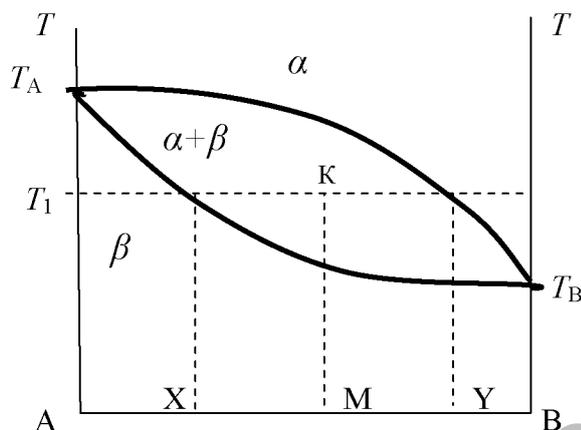


Рисунок 5.1 - Диаграмма кипения идеального раствора

Точки T_A и T_B – температуры кипения чистых жидкостей А и В. По оси абсцисс обозначено содержание в мольных долях вещества В.

Выше верхней линии находится область пара (α -фаза), под нижней линией находится область жидкой фазы (β -фаза), внутри овала находится область ($\alpha + \beta$), где сосуществуют жидкая фаза и насыщенный пар, которые имеют различный состав.

Если взять раствор, отвечающий по составу точке М, и нагреть его до температуры T_1 (точка К), то количественный состав фаз изменится: жидкая фаза будет иметь состав, отвечающий точке X, а пар – состав, отвечающий точке Y. Таким образом, в жидкой фазе будет больше вещества А (с более высокой температурой кипения), а в насыщенном паре – больше вещества В (с более низкой температурой кипения) по сравнению с составом исходного раствора.

Различие в количественном составе раствора и насыщенного пара над ним выражается в **первом законе Коновалова**:

насыщенный пар над жидким раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, добавление которого к раствору приводит к уменьшению температуры кипения раствора (при постоянном давлении) или повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при постоянной температуре).

Это позволяет проводить простую или фракционную перегонку смеси жидкостей и получать чистые компоненты. При перегонке в дистилляте, который образуется при охлаждении пара, будет преобладать компонент В, а в кипящем растворе – компонент А.

Для определения состава пара применяют формулу:

$$x_A(\text{пар}) = \frac{p_A}{p} x_A(p-p), \quad (5.9)$$

где x_A (пар) – мольная доля вещества А в паре;
 x_A (р-р) – мольная доля вещества А в растворе;
 p_A – парциальное давление вещества А над раствором;
 p – общее давление над раствором.

В случае, если раствор не является идеальным (на практике – это наиболее частый случай), то, в зависимости от природы жидкостей, выделяют два варианта:

1. Взаимодействие между молекулами разных веществ сильнее, чем между одинаковыми молекулами, например система «хлороформ – ацетон». Этот случай называют *отрицательным отклонением от закона Рауля* (рисунок 5.2). Образование таких растворов сопровождается уменьшением общего объема системы и выделением тепла.

2. Взаимодействие между молекулами разных веществ слабее, чем между одинаковыми молекулами, например, система «вода – пиридин». Этот случай называют *положительным отклонением от закона Рауля* (рисунок 5.3).

Образование таких растворов сопровождается увеличением общего объема системы и поглощением тепла.

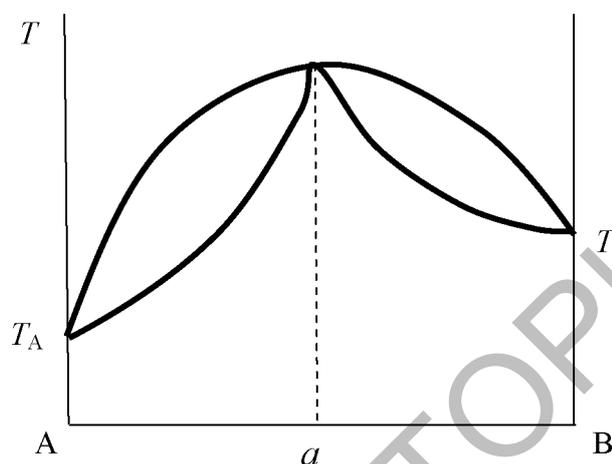


Рисунок 5.2. – Диаграмма кипения раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля

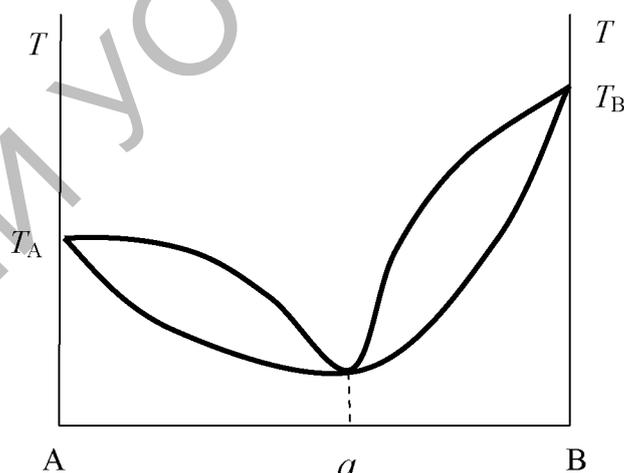


Рисунок 5.3 - Диаграмма кипения раствора с положительным отклонением от закона Рауля

Точки a максимума и минимума на диаграммах, где кривые соединяются, соответствуют такому составу раствора, который называется *азеотропным*. Азеотропный раствор имеет одинаковый количественный состав жидкой и паровой фаз.

Примеры решения задач

Пример 5.1

Давление пара воды при 323 К равно 12334 Па. Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 62 г этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ в 900 г воды.

Решение

Согласно первому закону Рауля (см. формулу 5.8):

$$\Delta p = x_i p_0.$$

Найдем химические количества этиленгликоля и воды:

$$n(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = m/M = 62/62 = 1 \text{ (моль)};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m/M = 900/18 = 50 \text{ (моль)}.$$

Мольная доля этиленгликоля в растворе равна:

$$x_i = \frac{1}{1+50} = 0,02;$$

$$12,334 - p = 12,334 \cdot 0,02;$$

$$12,334 - p = 0,24;$$

$$p = 12,094 \text{ (кПа)}.$$

Пример 5.2

Давление насыщенных паров взаимно растворимых бензола и хлорбензола при 350 К соответственно равны: $1,198 \cdot 10^5$ Па и $0,228 \cdot 10^5$ Па.

Зависимость давления насыщенного пара этой идеальной смеси от состава является прямо пропорциональной. Найдите состав смеси, кипящей при температуре 350 К при нормальном давлении, а также состав пара при данной температуре.

Решение

$$p = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} (1 - x_A).$$

$$x_A = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} = \frac{1,03 \cdot 10^5 - 0,228 \cdot 10^5}{1,198 \cdot 10^5 - 0,228 \cdot 10^5} = \frac{0,802}{0,97} = 0,827;$$

$$x_B = 1 - x_A = 0,173.$$

Мольные доли хлорбензола и бензола в растворе равны 0,173 и 0,827 соответственно.

Для определения состава пара воспользуемся формулой (5.9):

$$x_A(\text{пар}) = \frac{p_A}{p} x_A(p-p).$$

$$x(\text{хлорбензол, пар}) = \frac{0,228 \cdot 10^5}{1,0103 \cdot 10^5} 0,173 = 0,039; \quad x(\text{бензол, пар}) = 0,961.$$

Пример 5.3

Фазовая диаграмма водного раствора азотной кислоты имеет вид, представленный на рисунке 5.4. Используя график,

- 1) определите состав азеотропного раствора;
- 2) определите состав раствора, кипящего при 390 К, и состав пара;
- 3) установите, какой компонент, и в каком количестве может быть выделен при фракционной перегонке раствора, содержащего 10 моль HNO_3 и 40 моль H_2O .

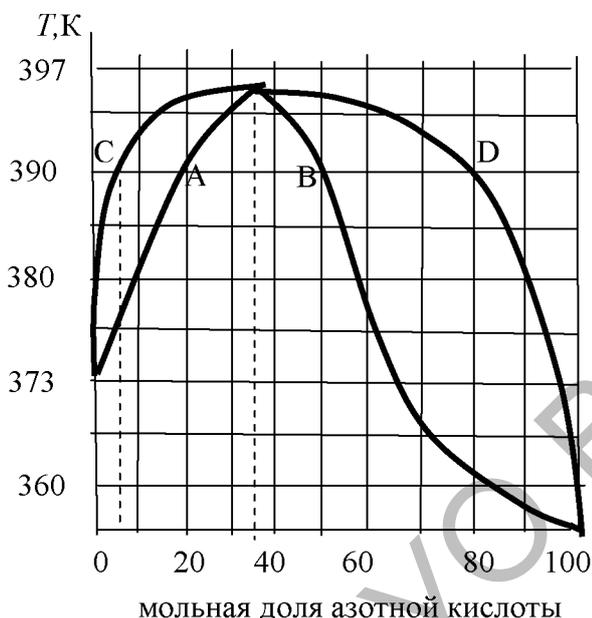


Рисунок 5.4 - Диаграмма зависимости $T-x$ (%) водного раствора HNO_3

Решение

1) Азеотропный раствор состоит из 35 % HNO_3 и 65 % H_2O .

2) При 390 К кипят два раствора различного состава, отвечающие на рисунке 5.4 точкам А и В: первый раствор (точка А) содержит 20 % HNO_3 , а второй (точка В) – 50 % HNO_3 (смотрим по нижней кривой).

Состав пара первого раствора (точка С) при 390 К такой: 5 % HNO_3 и 95 % H_2O . Состав пара HNO_3 второго раствора (точка D) при 390 К такой: 80 % HNO_3 и 20 % H_2O (смотрим по верхней кривой).

3) Раствор, состоящий из 10 моль HNO_3 и 40 моль H_2O , содержит 20 % HNO_3 и 80 % H_2O . Он кипит при температуре 390 К, его пары содержат 5 % HNO_3 , т.е. они беднее кислотой, чем жидкая фаза.

При фракционной перегонке вода будет собираться в дистилляте, а в перегонном сосуде будет увеличиваться содержание кислоты. В конце концов в приемнике соберется чистая вода, а в перегонном сосуде останется кипеть азеотропный раствор.

Так как вся кислота количеством 10 моль останется в этом растворе – это составляет 35 %. Воды будет 65 % или $\frac{65 \cdot 10}{35} = 18,57$ (моль).

Таким образом, воды можно выделить:

$$40 - 18,57 = 21,43 \text{ (моль), что соответствует } 385,74 \text{ г.}$$

5.4. Ограниченно смешивающиеся жидкости

Существуют системы, например, смесь воды и фенола, которые в определенной области температур только частично растворимы друг в друге. Взаимная растворимость веществ в данном случае зависит от температуры. Наиболее распространенными являются системы, в которых взаимная растворимость компонентов увеличивается с повышением температуры.

Для описания зависимости состава системы от температуры строят *диаграммы растворимости*.

Например, на диаграмме растворимости «фенол – вода» (рисунок 5.5) кривая в виде параболы разделяет область с неограниченной растворимостью (за границами параболы) и область с ограниченной растворимостью (внутри параболы) компонентов друг в друге.

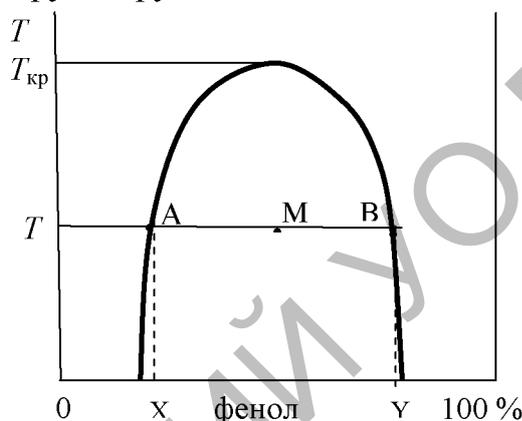


Рисунок 5.5 - Диаграмма растворимости системы «фенол – вода»

Если взять смесь состава, характеризующегося точкой М на диаграмме, отвечающей температуре T , и провести прямую, параллельную оси абсцисс, то получим две точки пересечения с кривой растворения – А и В. Это значит, что при данной температуре одновременно будут сосуществовать два раствора: раствор фенола в воде состава, отвечающего точке X, и раствор воды в феноле состава, отвечающего точке Y. Соотношения масс этих растворов можно определить по **правилу рычага**:

отношение масс равновесных фаз равно отношению противолежащих отрезков конноды, которые она образует с перпендикуляром, выражающим состав исходной смеси.

Таким образом, соотношение масс растворов А и В можно вычислить по формуле:

$$\frac{m(p - pa(A))}{m(p - pa(B))} = \frac{[BM]}{[AM]} \quad (5.10)$$

При повышении температуры взаимная растворимость фенола и воды возрастает, сопряженные точки сближаются и, наконец, сливаются в одну точку. Соответствующая этой точке температура $T_{кр}$ называется *верхней критической температурой растворения*. Выше этой температуры оба компонента растворяются друг в друге неограниченно.

5.5. Взаимно нерастворимые жидкости. Перегонка с водяным паром

Если жидкости являются взаимно нерастворимыми, например, вода и бензол, то по закону Рауля:

$$p_{\text{общ}} = p_A^o + p_B^o, \quad (5.11)$$

где p_A^o и p_B^o – соответственно, давления насыщенных паров компонентов А и В над чистыми жидкостями А и В при данной температуре.

Эта сумма будет равна внешнему давлению при меньшей температуре, чем температуры кипения индивидуальных жидкостей. Поэтому температура кипения смеси двух таких жидкостей ниже температур кипения каждой из них. Это свойство используют при перегонке с водяным паром. Перегонку с водяным паром применяют в случае, если температура кипения перегоняемой жидкости очень высокая или в случае разложения перегоняемого вещества при нагревании до температуры кипения. Для вычисления массы воды, необходимой для перегонки жидкости с водяным паром, применяют формулу:

$$\frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{воды}}} = \frac{p_{\text{в-ва}} M_{\text{в-ва}}}{p_{\text{воды}} M_{\text{воды}}}, \quad (5.12)$$

где $p_{\text{в-ва}}$ и $p_{\text{воды}}$ – давления насыщенных паров перегоняемой жидкости и воды при температуре кипения смеси;

$m_{\text{в-ва}}$; $m_{\text{воды}}$ и $M_{\text{в-ва}}$; $M_{\text{воды}}$ – соответственно массы и молярные массы перегоняемого вещества и воды.

Примеры решения задач

Пример 5.4

Определите массу водяного пара, необходимую для перегонки 10 кг бензола, если смесь бензола и воды кипит при 342,2 К при атмосферном давлении. При этой температуре давление насыщенного пара бензола равно $71,31 \cdot 10^5$ Па, а воды – $30 \cdot 10^5$ Па.

Решение

Для определения соотношения масс бензола и воды используем уравнение (5.5):

$$\frac{m_{\text{бенз}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}}}{p_{\text{воды}} \cdot M_{\text{воды}}} = \frac{71,31 \cdot 10^5 \cdot 78}{30 \cdot 10^5 \cdot 18} = \frac{10,3}{1}.$$

Составим пропорцию:

для перегонки 10,3 кг бензола необходимо взять 1 кг водяного пара;

10 кг бензола – x кг водяного пара.

$$m(\text{пара}) = \frac{10 \cdot 1}{10,3} = 0,971 \text{ (кг) или } 971 \text{ г.}$$

Для перегонки 10 кг бензола потребуется 971 г водяного пара.

5.6. Трехкомпонентные системы. Экстракция

Процесс извлечения вещества из раствора с помощью экстрагента называется *экстракцией*. В качестве экстрагента применяют вещества, в которых растворимость извлекаемого вещества значительно больше (в десятки или сотни раз), чем в исходном растворителе.

Экстракция происходит в соответствии с **законом распределения Нернста–Шилова**:

отношение равновесных активностей третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях есть величина постоянная при данной температуре, называемая термодинамической константой распределения.

Если растворы разбавленные, то активности можно заменить соответствующими концентрациями данного вещества в этих фазах:

$$K = \frac{C_1}{C_2}, \quad (5.13)$$

где K – коэффициент распределения;

C_1 и C_2 – концентрации вещества в 1 и 2 растворах, моль/л.

Если вещество, распределившееся между двумя жидкими фазами, образует ассоциаты или диссоциирует в одной или обеих фазах, то закон распределения имеет другой вид:

$$K = \frac{C_1(1-\alpha)}{\sqrt[n]{C_2}}, \quad (5.14)$$

где α – степень диссоциации вещества в первой фазе;

n – число молекул вещества, объединяющихся в ассоциированный комплекс во второй фазе.

Количество вещества, оставшееся в растворе после однократной экстракции, можно рассчитать по уравнению:

$$m_1 = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right) \cdot m_0, \quad (5.15)$$

где m_0 – исходная масса вещества в растворе, г;

m_1 – масса вещества, оставшаяся после экстракции, г;

V_1 – объем исходного раствора, л;

V_2 – объем экстрагента, л.

Если экстракцию провести несколько раз (n), то массу вещества, оставшегося в растворе после экстракции, можно рассчитать по формуле:

$$m_n = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n m_0. \quad (5.16)$$

Степень извлечения (E) вещества рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{V_1}{1 + V_1 \cdot K / V_2}; \quad (5.17)$$

Необходимое число последовательных экстракций (P) определяют по уравнению:

$$P = \frac{\lg C_0 - \lg C_{\text{кон}}}{\lg(V_1 + V_2 / K) - \lg V_1}. \quad (5.18)$$

Примеры решения задач

Пример 5.5

Иод массой 10 г содержится в 1 л амилового спирта. Определите, какое количество иода будет содержаться в воде, если 0,5 л амилового спирта, содержащего иод, взболтать с 2 л воды. Коэффициент распределения иода между амиловым спиртом и водой при 298 К равен 230.

Решение

Определим массу иода в 0,5 л спирта, оставшегося после экстрагирования по формуле (5.15):

$$m_1 = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right) \cdot m_0, \quad m_1 = \frac{230 \cdot 0,5}{230 \cdot 0,5 + 2} \cdot 5 = 4,914 \text{ (г)}.$$

Масса иода в 2 л воды равна: $m = 5 - 4,914 = 0,086$ (г).

Пример 5.6

500 мл водного раствора содержит 0,1 г иода. Определите, какое количество иода останется в водном растворе, если:

- 1) экстракцию провести однократно 50 мл амилового спирта;
- 2) экстракцию провести трехкратно порциями по 10 мл амилового спирта. Коэффициент распределения иода между водой и амиловым спиртом равен 0,0043.

Решение

1) По формуле (5.15) определим массу иода в воде после однократной экстракции:

$$m_1 = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right) \cdot m_0,$$
$$m = 0,1 \frac{0,0043 \cdot 500}{0,0043 \cdot 500 + 50} = 0,1 \frac{2,15}{52,15} = 0,00412 \text{ (г)}.$$

Это составляет 4,12 % от первоначального количества.

2) В случае пятикратной экстракции воспользуемся формулой (5.16):

$$m_n = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n m_0;$$
$$m_5 = 0,1 \cdot \left(\frac{0,0043 \cdot 500}{0,0043 \cdot 500 + 10} \right)^5 = 0,1 \cdot \left(\frac{2,15}{12,15} \right)^5 = 0,0000174 \text{ (г)},$$

где m_5 – масса вещества, оставшегося после пятикратного извлечения.

Это составляет 0,0174 % от первоначальной массы и в 230 раз меньше, чем при однократной экстракции. Таким образом, экстракцию лучше проводить несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем однократно большим объемом, при этом экстракция будет практически полной.

Пример 5.7

Встряхивают 100 мл 0,5 М раствора хлорида железа (III) с 10 мл диэтилового эфира. Коэффициент распределения в системе «вода – эфир» в данных условиях равен 0,0568. Определите степень извлечения и снижение концентрации соли в воде за одну экстракцию. Сколько экстракций надо провести, чтобы концентрация соли в водном растворе составила $1 \cdot 10^{-4}$ М?

Решение

Определим снижение концентрации соли по формуле (5.15), подставляя вместо массы концентрацию:

$$C_1 = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right) C_0;$$
$$C_1 = \left(\frac{0,0568 \cdot 100}{0,0568 \cdot 100 + 10} \right) \cdot 0,5 = 0,18 \text{ (моль/л)}.$$

где C_0 – концентрация вещества, которое подвергается экстрагированию;

C_1 – концентрация вещества, оставшаяся после 1 экстрагирования.

Подставляя данные в уравнение (5.17), получим:

$$E = 63,78 \text{ \%}.$$

Необходимое число последовательных экстракций определяем по уравнению (5.18):

$$P = \frac{\lg C_0 - \lg C_{\text{кон}}}{\lg(V_1 + V_2 / K) - \lg V_1}.$$
$$P = \frac{\lg 0,5 - \lg 10^{-4}}{\lg(100 + 10 / 0,0568) - \lg 100} = 9 \text{ (экстракций)}.$$

5.7. Задачи

1. Раствор, содержащий 9,86 г фенола в 1 л амилового спирта, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,616 г фенола в 1 л. Сколько грамм фенола экстрагируется из 0,5 л водного раствора фенола, концентрация которого равна 0,3 моль/л, если экстракцию производить двукратно порциями по 100 мл амилового спирта?

2. При 298 К коэффициент распределения анилина между бензолом и водой равен 10,1. Известно, что в 10 мл бензойного слоя содержится анилин массой 0,05835 г. Определите молярную концентрацию анилина в водном слое объемом 10 мл.

3. При 423 К водный раствор иода с концентрацией 0,0468 г/л, находится в равновесии с раствором иода в CCl_4 , с концентрацией 4 г/л. Растворимость иода в воде при 288 К равна 0,276 г/л. Вычислите его растворимость в CCl_4 .

4. Рассчитайте степень извлечения комплексного соединения бензолом из водного раствора, если исходная концентрация комплексного соединения равна 0,0025 моль/л, а его содержание в бензоле составляет 0,04 моль/л. Отношение объемов органической и водной фаз в процессе экстракции равно 1 : 20.

5. Из 100 мл водного раствора извлекают лантан, самарий и торий в виде оксихинолятов трехкратной экстракцией хлороформом. Рассчитайте минимальный объем растворителя, необходимый для однократной экстракции каждого из элементов, чтобы уменьшить их концентрацию в водном растворе до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, если коэффициенты распределения равны: $K(\text{La}) = 370$, $K(\text{Sm}) = 280$, $K(\text{Th}) = 250$, а начальные концентрации составляли 0,01 моль/л.

6. На рисунке 5.6 изображена диаграмма зависимости температуры кипения смеси CCl_4 и этилового спирта от ее состава (в мольных долях).

1. Найдите точку кипения и состав азеотропной смеси.
2. Определите состав смеси, кипящей при 70 °С.
3. Определите, какой компонент и в каком количестве может быть выделен в чистом виде из смеси, содержащей 20 моль CCl_4 и 30 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

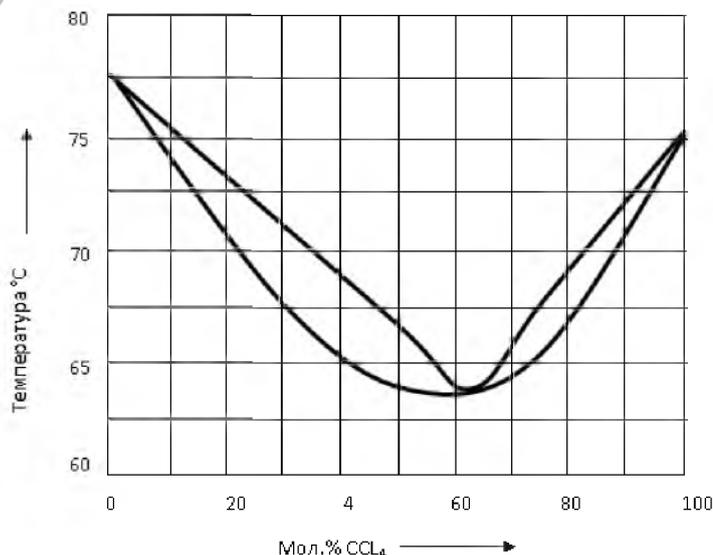


Рисунок 5.6 - Фазовая диаграмма системы $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

7. Давление насыщенного пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей «диэтиланилин – вода» равно $10,133 \cdot 10^4$ Па при 372,4 К. Сколько пара потребуется для перегонки 0,1 кг диэтиланилина, если давление пара воды при указанной температуре $9,919 \cdot 10^4$ Па?

8. Давления паров трихлорметана и тетрахлорметана при 298 К равны 26,54 и 15,27 кПа соответственно. Полагая, что эти вещества образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, который состоит из 1 моль CHCl_3 и 1 моль CCl_4 .

9. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешивании образуют практически идеальный раствор. При 353 К давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилена – 16,9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,75. Определите состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,50.

10. Этанол и метанол при смешивании образуют практически идеальный раствор. При 293 К давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола – 11,83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 293 К.

11. Давление пара бензола и толуола при 333 К равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола при данной температуре? Определите состав пара.

12. Давления паров хлорбензола и бромбензола при 413 К равны соответственно 1,237 бар и 0,658 бар (1 бар = 1,0197 атм). Рассчитайте состав раствора, полученного смешиванием хлорбензола и бромбензола, который кипит при 413 К, а также состав образующегося пара.

13. Определите степень извлечения фенола из 1 л 0,2 М водного раствора после экстрагирования его 300 мл пентанола, если коэффициент распределения равен 16. Сколько фенола останется после однократной экстракции?

14. Вычислите массу бромбензола, которая переходит при перегонке с водяным паром массой 1 кг при 368,3 К и давлении 101,33 кПа, если парциальные давления воды и бензола при этой температуре соответственно равны $8,519 \cdot 10^4$ Па и $1,613 \cdot 10^4$ Па.

15. Давление насыщенного пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей «анилин – вода» при температуре 371 К равно $9,999 \cdot 10^4$ Па, а парциальное давление воды составляет $9,426 \cdot 10^4$ Па. Сколько воды необходимо для перегонки 2 кг анилина?

16. Сколько водяного пара потребуется для перегонки 1 кг диэтиланилина при температуре 372,4 К, если давление его насыщенного пара равно 101,33 кПа, парциальное давление воды составляет $9,919 \cdot 10^4$ Па?

17. Определите, какой компонент, и в каком количестве следует добавить к системе «сероуглерод – ацетон» с молярной долей ацетона 60 %, чтобы получить азеотропную смесь, в которой молярная доля ацетона составляет 37 %. Масса системы равна 1,5 кг.

18. Определите, какой компонент, и в каком количестве можно выделить из 2 кг смеси «ацетон – сероуглерод» с молярной долей ацетона 80 % путем перегонки, если в азеотропной смеси молярная доля сероуглерода составляет 63 %.

19. Определите количество водяного пара, необходимое для перегонки 1 кг нитробензола, если смесь нитробензола и воды кипит при атмосферном давлении при 372 К. При этой температуре давление пара нитробензола равно 27 мм рт. ст., а воды – 733 мм рт. ст.

20. Перегонку нафталина с водяным паром проводят при 368 К. Определите состав дистиллята (в массовых %), если при этой температуре давление пара нафталина составляет 15,5 мм рт. ст., а воды – 633,9 мм рт. ст.

21. Перегонка органического вещества, не растворимого в воде, с водяным паром проводится при температуре 363 К и давлении 734 мм рт. ст. Давление насыщенного пара воды при 363 К составляет 525,8 мм рт. ст. Определите молярную массу органического вещества и давление его насыщенного пара при данной температуре.

22. Сравните расход водяного пара при перегонке двух углеводородов с молярными массами 110 г/моль и 220 г/моль при температуре 393 К, если давление паров соответственно составляет 150 и 30 мм рт. ст.

23. Сравните расход водяного пара, необходимого для перегонки нафталина при температурах 374,7 К и 403,2 К, если при этих температурах давление насыщенного пара нафталина составляет 20 и 60 мм рт. ст. соответственно.

Раздел 6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.1. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

По способности проводить электрический ток растворы делятся на растворы *неэлектролитов* и *электролитов*. Растворы неэлектролитов не проводят электрический ток. К ним относятся, например, водные растворы сахарозы, глюкозы и других углеводов. Растворы электролитов проводят электрический ток. К ним относятся растворы кислот, щелочей, солей и некоторых органических соединений. Однако все растворы характеризуются рядом общих свойств, которые относят к коллигативным.

Коллигативными называются свойства растворов, которые зависят только от концентрации, т.е. от числа частиц растворенного вещества в единице объема раствора, но не зависят от природы растворенного вещества.

Этими свойствами являются:

- осмотическое давление раствора;
- относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем;
- понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Осмозом называют процессе односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в сторону раствора с большей концентрацией.

Давление, которое создается частицами растворенного вещества, называется осмотическим. Величина осмотического давления тем больше, чем больше концентрация раствора.

Эта зависимость для растворов неэлектролитов описывается **уравнением Вант-Гоффа**:

$$P_{осм.} = CRT, \quad (6.1)$$

где C – молярная концентрация раствора, моль/л;
 T – абсолютная температура, К.

Если сравнивать осмотическое давление растворов А и В, то в случае, когда $P_{осм.}(A) = P_{осм.}(B)$, растворы называются *изотоническими*; если $P_{осм.}(A) > P_{осм.}(B)$, то раствор А называется *гипертоническим* относительно раствора В, а раствор В – *гипотоническим* относительно раствора А.

Осмозическое давление играет важную роль в обмене веществ.

В живом организме осмотическое давление всех сред поддерживается на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови составляет 740–780 кПа (7,3–7,7 атм). При внутривенном введении растворов необходимо,

чтобы они были изотоничны крови. В противном случае, если ввести гипертонический раствор, произойдет плазмолиз (сморщивание эритроцитов), а при введении гипотонического раствора – гемолиз (разрушение эритроцитов).

Чистые жидкости имеют вполне определенные температуры кипения и замерзания, например, вода при давлении 101,3 кПа (1 атм) закипает при 373,15 К и замерзает при 273,15 К.

Однако любой водный раствор начинает замерзать при температуре ниже 273,15 К и начинать кипеть при температуре выше 373,15 К. Это явление объясняется тем фактом, что, согласно первому закону Рауля, давление насыщенного пара над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем.

Для закипания раствора необходимо равенство давления насыщенного пара над раствором и внешнего давления, поэтому температура кипения раствора увеличивается по сравнению с температурой кипения чистого растворителя пропорционально концентрации раствора.

На рисунке 6.1 видно, что кривая кипения разбавленного водного раствора (линия 2) находится ниже кривой кипения воды, поэтому давление насыщенного пара раствора будет равно 101,3 кПа при температуре выше 373,15 К (T_1).

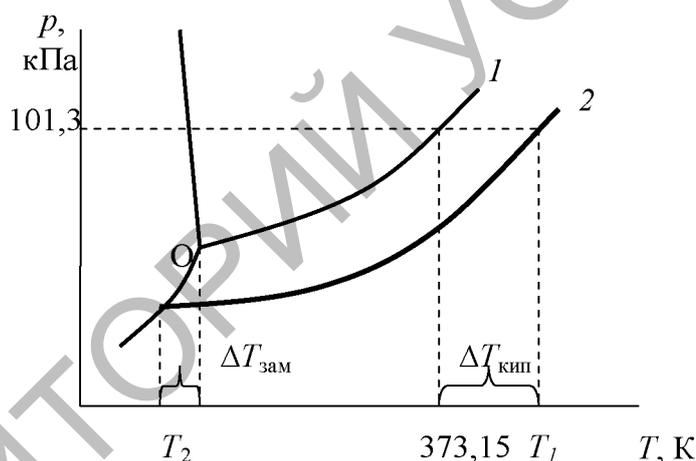


Рисунок 6.1 – Диаграмма состояния воды (1) и водного раствора (2)

Аналогично объясняется понижение температуры замерзания раствора T_2 по сравнению с температурой замерзания воды.

Для определения температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов применяют **второй закон Рауля**:

повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K C_m; \quad (6.2)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_m, \quad (6.3)$$

где K – криоскопическая константа, K (воды) = 1,86 кг·К/моль;
 E – эбулиоскопическая константа, E (воды) = 0,52 кг·К/моль;

C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы индивидуальны для каждого вещества и могут быть вычислены с помощью формул:

$$K = \frac{MRT_{\text{плавл.}}^2}{1000\Delta H_{\text{плавл.}}}; \quad E = \frac{MRT_{\text{кип.}}^2}{1000\Delta H_{\text{кип.}}}, \quad (6.4)$$

где M – молярная масса растворителя, г/моль;

$T_{\text{плавл}}$ и $T_{\text{кип.}}$ – температура плавления и кипения растворителя, К;

$\Delta H_{\text{плавл}}$ и $\Delta H_{\text{кип.}}$ – тепловые эффекты процессов плавления и кипения растворителя, Дж/моль.

Значения эбулиоскопической и криоскопической констант некоторых растворителей приведены в таблице 4 Приложения.

Измеряя коллигативные свойства растворов, можно рассчитать молярную массу растворенного вещества. Для этой цели служат следующие методы: *метод осмометрии* – измерение осмотического давления раствора, *метод криометрии* – определение температуры замерзания раствора.

В фармации наиболее часто используется последний метод, в частности для определения молярных масс новых лекарственных средств.

Примеры решения задач

Пример 6.1

Вычислите осмотическое давление 5 % раствора глюкозы при 310 К, считая плотность раствора равной 1 г/мл. Каким будет этот раствор относительно крови, если ее осмотическое давление составляет 735–740 кПа при данной температуре?

Решение

Осмотическое давление раствора неэлектролита определяют по уравнению Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = CRT.$$

Найдем концентрацию глюкозы в растворе:

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{5}{180 \cdot 0,095} = 0,278 \text{ (моль/л)}.$$

Осмотическое давление этого раствора глюкозы равно:

$$P_{\text{осм.}} = 0,278 \cdot 8,314 \cdot 310 = 716,53 \text{ (кПа)}.$$

Данный раствор будет гипотоническим относительно крови.

6.2. Свойства растворов электролитов

Электролиты – вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса в водном растворе электролиты обратимо распадаются (диссоциируют) на ионы: катионы и анионы, именно эти частицы обеспечивают электрическую проводимость растворов электролитов.

Электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, а слабые – частично.

Растворы электролитов так же, как и растворы неэлектролитов, обладают коллигативными свойствами, но, так как в результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается, то в уравнения (6.1–6.3) вводится *изотонический коэффициент* Вант-Гоффа (i), который учитывает диссоциацию электролита. Таким образом, формулы для растворов электролитов имеют вид:

$$P_{осм} = iCRT; \quad (6.5)$$

$$\Delta T_{кип} = iEC_m; \quad (6.6)$$

$$\Delta T_{зам} = iK C_m. \quad (6.7)$$

Изотонический коэффициент определяется экспериментально и формально связан со *степенью диссоциации электролита* α и числом ионов ν , на которые распадается электролит:

$$i = \alpha(\nu - 1) + 1. \quad (6.8)$$

Степень диссоциации определяется как отношение химического количества электролита, распавшегося на ионы, к общему химическому количеству электролита в растворе.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала ($\alpha \rightarrow 0$), тогда $i \rightarrow 1$. Для сильных электролитов $\alpha = 1$ (100 %), тогда $i = \nu$, однако, согласно экспериментальным данным, как правило, $i < \nu$, особенно в растворах с большой концентрацией электролита. Таким образом, степень диссоциации сильного электролита, рассчитанная по формуле (6.8), как правило, меньше 1 (или 100 %) и поэтому ее называют «кажущейся» степенью диссоциации. Это понятие часто используют в задачах, связанных с коллигативными свойствами растворов.

Степень диссоциации электролита зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, а также от концентрации электролита. Для бинарного электролита состава $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ можно записать соотношение (**закон разведения Оствальда**):

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (6.9)$$

где K_d – константа диссоциации электролита.

Если степень диссоциации мала ($\alpha < 0,01$), то ею можно пренебречь, и уравнение (6.9) будет иметь вид:

$$K_d = C\alpha^2. \quad (6.10)$$

Согласно теории Аррениуса, константа диссоциации электролита зависит от температуры раствора, от природы электролита и растворителя и не зависит от концентрации раствора. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее электролит. Константы диссоциации слабых электролитов табулированы. Для некоторых слабых кислот и оснований они приведены в таблице 5 Приложения.

К недостаткам теории Аррениуса относится то, что она не учитывает ион-дипольное и ион-ионное взаимодействие (взаимодействие ионов с молекулами растворителя и между собой).

В очень разбавленных растворах ионы движутся практически независимо друг от друга, но с увеличением концентрации электролита (и, соответственно, ионов) взаимное влияние ионов возрастает.

Согласно теории растворов сильных электролитов **Дебая–Хюккеля** (применима только для очень разбавленных растворов) каждый ион, представленный в виде точечного заряда, окружен «ионной атмосферой», в которой преобладают противоположно заряженные ионы, и которая влияет на поведение иона в растворе. Для учета такого взаимодействия вместо концентрации электролита (или его ионов) используют его *активность (или активности ионов)*, а также рассчитывают *ионную силу* раствора. Эти понятия были введены Г. Льюисом.

Активность электролита (a) в растворе связана с его моляльной концентрацией (C_m) или молярной концентрацией (C) соотношениями:

$$a = \gamma C_m = \gamma C, \quad (6.11)$$

где γ – коэффициент активности электролита, если концентрация электролита моляльная (C_m);

γ – коэффициент активности электролита, если концентрация электролита молярная (C).

Активность отдельного иона (катиона, аниона) определяется формулой:

$$a_+ = \gamma_+ C_{m+}; \quad a_- = \gamma_- C_{m-}, \quad (6.12)$$

где γ_+ , γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона;

C_{m+} , C_{m-} – моляльность катиона и аниона, (моль/кг).

Активность отдельных ионов опытным путем определить невозможно, поэтому определяют *среднюю ионную активность* (a_{\pm}) электролита.

Если электролит диссоциирует на ν_1 катионов и ν_2 анионов в растворе с моляльностью C_m , то a_{\pm} можно рассчитать как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_1} a_-^{v_2})^{\frac{1}{v_1+v_2}} = \gamma_{\pm} C_{m\pm} = \gamma_{\pm} v_{\pm} C_m, \quad (6.13)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности, моль/кг;

$C_{m\pm}$ – средняя ионная моляльность, моль/кг;

v_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент (таблица 6.1).

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_1} \gamma_-^{v_2})^{\frac{1}{v_1+v_2}}; \quad (6.14)$$

$$v_{\pm} = (v_1^{v_1} v_2^{v_2})^{\frac{1}{v_1+v_2}}. \quad (6.15)$$

Таблица 6.1 - Значения среднего ионного стехиометрического коэффициента для разных электролитов

Электролит	v_{\pm}	Примеры
AB	1	KCl, CaSO ₄
A ₂ B или AB ₂	$4^{1/3} = 1,589$	H ₂ SO ₄ , CaCl ₂
A ₃ B или AB ₃	$9^{1/4} = 1,732$	K ₃ PO ₄ , AlBr ₃
A ₂ B ₃ или A ₃ B ₂	$108^{1/5} = 2,551$	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂

Ионную силу раствора (I), рассчитывают, учитывая концентрации и заряды всех ионов, которые находятся в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_{mi} z_i^2, \quad (6.16)$$

где C_{mi} – моляльная концентрация i -го иона в растворе электролита, моль/кг;
 z_i – заряд иона.

Средний ионный коэффициент активности можно определить либо экспериментально, например, измеряя электропроводность раствора электролита (эмпирические значения γ_{\pm} табулированы, таблица 6 приложения), либо рассчитать, используя **предельный закон Дебая–Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (6.17)$$

где A – коэффициент, который зависит от температуры и природы растворителя; для водных растворов $A = 0,509$ при $T = 298$ К.

Данное уравнение является математической записью *первого приближения теории Дебая–Хюккеля*, которое применимо к очень разбавленным растворам ($I < 0,02$), т.к. не учитывает размеры ионов.

Для растворов с ионной силой $0,02 < I < 0,1$ используют *второе приближение теории Дебая–Хюккеля*, которое учитывает размер ионов:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (6.18)$$

где a – средний эффективный диаметр иона;

B – коэффициент, для водных растворов равный $3,3 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$.

Для многих ионов $a \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, тогда $aB \approx 1$, и формула (6.18) будет иметь вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (6.19)$$

Для растворов с ионной силой $0,1 < I < 1$ применяют *третье приближение теории Дебая–Хюккеля*, которое учитывает изменение диэлектрической проницаемости раствора вблизи иона:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C, \quad (6.20)$$

где C – эмпирический коэффициент.

Уравнения (6.18–6.20) можно использовать для определения коэффициентов активности отдельных ионов.

Примеры решения задач

Пример 6.2

Определите температуры кипения и замерзания 25 % раствора нитрата бария, считая диссоциацию соли полной, если $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К}/\text{моль}$; $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К}/\text{моль}$.

Решение

Для растворов электролитов коллигативные свойства рассчитываются по формулам (6.6–6.7):

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m,$$

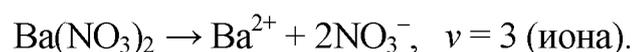
$$\Delta T_{\text{зам}} = iK C_m,$$

где i – изотонический коэффициент.

Определим изотонический коэффициент по формуле (6.7):

$$i = \alpha(v - 1) + 1.$$

Запишем диссоциацию соли:



$$i = (3 - 1) + 1 = 3.$$

Пусть масса раствора равна 100 г, тогда масса нитрата бария – 25 г, масса воды – 75 г (0,075 кг). Рассчитаем моляльную концентрацию:

$$C_m = \frac{25}{261 \cdot 0,075} = 1,277 \text{ (моль/кг)}.$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = 3 \cdot 1,277 \cdot 0,52 = 1,99 \text{ (К)}; \quad T_{\text{кип.}} = 373 + 1,99 = 374,99 \text{ (К)}.$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = 3 \cdot 1,277 \cdot 1,86 = 6,87 \text{ (К)}; \quad T_{\text{зам.}} = 273 - 6,87 = 266,13 \text{ (К)}.$$

Пример 6.3

Раствор сахарозы ($C_m = 0,5$ моль/кг) и раствор хлорида кальция ($C_m = 0,5$ моль/кг) замерзают при одинаковой температуре. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция.

Решение

Для растворов сахарозы и хлорида кальция справедливы следующие соотношения:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = KC_m(\text{сахар.}); \quad \Delta T_{\text{зам.}} = iKC_m(\text{CaCl}_2).$$

Т.к. температура замерзания обоих растворов одинакова, то:

$$\Delta T_{\text{зам.}}(\text{сахар.}) = \Delta T_{\text{зам.}}(\text{CaCl}_2);$$

$$KC_m(\text{сахар.}) = iKC_m \text{ CaCl}_2);$$

$$C_m(\text{сахар.}) = iC_m(\text{CaCl}_2); \quad 0,5 = i \cdot 0,2; \quad i = 2,5.$$

Степень диссоциации можно рассчитать по формуле (6.8):

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1},$$

где ν – число ионов, на которое диссоциирует хлорид кальция, $\nu = 3$:



$$\alpha = \frac{2,5-1}{3-1} = 0,75 \text{ (или 75 \%)}.$$

Пример 6.4

Определите активности ионов кальция и хлора в растворе хлорида кальция, если в 1 л воды содержится 2,22 г соли, ρ (раствора) = 1 г/мл.

Решение

Запишем уравнение диссоциации хлорида кальция:



Рассчитаем моляльные концентрации ионов в растворе:

$$C_m = \frac{2,22}{111 \cdot 1} = 0,02 \text{ (моль/кг);}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,02 \text{ моль/кг; } m(\text{Cl}^-) = 0,04 \text{ моль/кг;}$$

Определим ионную силу раствора по уравнению:

$$I = 0,5(z_1^2 C_{m1} + z_2^2 C_{m2}),$$

где C_{m1} , C_{m2} – моляльные концентрации ионов кальция и хлорид-ионов в растворе, моль/кг;

z_1 , z_2 – заряды ионов кальция и хлорид-ионов.

$$I = 0,5(2^2 \cdot 0,02 + (-1)^2 \cdot 0,04) = 0,06 \text{ (моль/кг).}$$

Найдем коэффициенты активности ионов, используя второе приближение теории Дебая-Хюккеля, т.к. $I > 0,02$:

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -\frac{Az_+^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,40;$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-0,4} = 10^{-1} \cdot 10^{0,6} = 0,398.$$

$$\lg \gamma(\text{Cl}^-) = -\frac{Az_-^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{0,509 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + \sqrt{0,06}} = -0,10;$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 10^{-0,1} = 10^{-1} \cdot 10^{0,9} = 0,794.$$

Определим активности ионов в растворе:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot C_m(\text{Ca}^{2+}) = 0,398 \cdot 0,02 = 7,96 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/кг);}$$

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Cl}^-) \cdot C_m(\text{Cl}^-) = 0,794 \cdot 0,04 = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/кг).}$$

6.3. Водородный показатель

Важной характеристикой водного раствора электролита является его водородный показатель (рН), который можно рассчитать по формуле:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+), \quad (6.21)$$

где $a(\text{H}^+)$ – активность ионов водорода.

Активность ионов водорода можно вычислить, используя уравнения (6.12, 6.17, 6.19):

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \gamma(\text{H}^+) \cdot C_m(\text{H}^+); \quad (6.22)$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \gamma(\text{H}^+) \cdot C(\text{H}^+), \quad (6.23)$$

либо используя справочные данные о среднем ионном коэффициенте активности, тогда:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg a_{\pm} = -\lg (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m). \quad (6.24)$$

Для разбавленных растворов слабых электролитов можно вместо активности ионов водорода использовать значение концентрации:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (6.25)$$

Водородный показатель можно определить экспериментально. Для этого применяется индикаторный и потенциометрический методы.

Индикаторный метод определения рН используется для приблизительной оценки концентрации водородных ионов. В этом методе применяются кислотно-основные индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от кислотности среды. Благодаря простоте и скорости определений рН индикаторный метод получил широкое распространение. Однако этот метод не обеспечивает высокой точности – в лучших случаях ошибка определения составляет 0,05–0,1 ед. рН. Практически невозможно применять индикаторы для определения рН окрашенных и мутных растворов.

Наиболее точный способ измерения рН раствора – потенциометрический. Он предполагает использование прибора, который называется рН-метр, и позволяет быстро и точно (до 0,01 единиц рН) произвести измерения.

Активности ионов водорода и гидроксид-ионов в водном растворе сильного электролита связаны соотношением, которое называется *ионным произведением воды* и при 298 К равно:

$$a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (6.26)$$

Для разбавленных растворов слабых электролитов вместо активностей

ионов можно использовать их концентрации:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (6.27)$$

Примеры решения задач

Пример 6.5

Определите pH 0,001 М раствора гидроксида аммония, если его константа диссоциации равна $1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение

Водородный показатель (pH) раствора определяется по формуле (6.25):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Так как гидроксид аммония – слабый электролит, то:

$$[\text{OH}^-] = \alpha C(\text{NH}_4\text{OH}); \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}}.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{0,001}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-2}} = 0,133.$$

$$[\text{OH}^-] = 0,001 \cdot 0,133 = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Учитывая, что $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$,

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-4}} = 7,52 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 7,52 \cdot 10^{-11} = -\lg 10^{-11} - \lg 7,52 = 10,12.$$

Пример 6.6

Определите pH 0,01 М раствора соляной кислоты при $T = 298 \text{ К}$.

Решение

Согласно формуле (6.23):

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg y(\text{H}^+) \cdot C(\text{H}^+).$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = 0,5 (1^2 \cdot 0,01 + (-1)^2 \cdot 0,01) = 0,01 \text{ (моль/л)};$$

Вычислим коэффициент активности и активность ионов H^+ , используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma(H^+) = -0,509 \cdot 1^2 \cdot 0,1 = -0,0509;$$

$$\gamma(H^+) = 10^{-0,0509} = 10^{-1} \cdot 10^{0,9491} = 0,889.$$

$$a(H^+) = C(H^+) \cdot \gamma(H^+) = 0,01 \cdot 0,889 = 0,00889.$$

Рассчитаем рН раствора:

$$pH = -\lg a(H^+) = -\lg 0,00889 = 3 - \lg 8,89 = 3 - 0,95 = 2,05.$$

Пример 6.7

Определите рН 1 М раствора серной кислоты при $T = 298$ К.

Решение

Для решения задачи используем формулу (6.24), данные таблицы 6.1 и таблицы 6 Приложения:

$$pH = -\lg a(H^+) = -\lg a_{\pm} = -\lg (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m).$$

Средний ионный стехиометрический коэффициент для серной кислоты, согласно таблице 6.1, $\nu_{\pm} = 1,589$. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} для 1М раствора серной кислоты при 298 К равен 0,132. Рассчитаем рН:

$$pH = -\lg (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m) = -\lg (0,132 \cdot 1,589 \cdot 1) = -\lg 0,2097 = 0,678.$$

6.4. Буферные растворы

Очень часто при проведении реакций важно поддерживать рН на постоянном уровне. Для этой цели используют буферные растворы.

Буферными растворами называют такие растворы, рН которых сохраняется примерно постоянным при разбавлении или добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Буферные системы состоят из сопряженных кислотно-основных пар и бывают четырех типов.

1. *Кислотная буферная система* состоит из слабой кислоты и ее аниона (сопряженное основание): HA/A^- . Например, ацетатная буферная система: CH_3COOH/CH_3COO^- , область ее действия: $pH = 3,8-5,82$.

2. *Основная буферная система* состоит из слабого основания и ее катиона $KtOH/Kt^+$ (сопряженная кислота). Например, аммиачная буферная система: NH_3/NH_4^+ , область ее действия: $pH = 8,2-10,2$.

3. *Солевая буферная система* состоит из анионов многоосновной кислоты. Например, карбонатная буферная система CO_3^{2-}/HCO_3^- , область ее дейст-

вия: $pH = 9,3-11,3$.

4. Белковая буферная система состоит из белка и его соли.

pH буферного раствора рассчитывается по уравнению Гендерсона – Гасельбаха.

Для кислотного буферного раствора:

$$pH = pK_{\partial(HA)} - \lg \frac{a(HA)}{a(A^-)}, \quad (6.28)$$

где $pK_{\partial(HA)} = -\lg K_{\partial(HA)}$; $K_{\partial(HA)}$ – константа диссоциации слабой кислоты;

$a(HA)$ – активность слабой кислоты, моль/л;

$[A^-]$ – активность аниона (соли), моль/л.

Для основного буферного раствора:

$$pH = 14 - pK_{\partial(KtOH)} + \lg \frac{a(KtOH)}{a(Kt^+)}, \quad (6.29)$$

где $pK_{\partial(KtOH)} = -\lg K_{\partial(KtOH)}$;

$K_{\partial(KtOH)}$ – константа диссоциации слабого основания;

$a(KtOH)$ – активность слабого основания, моль/л;

$a(Kt^+)$ – активность катиона (соли), моль/л.

Если ионная сила буферного раствора мала, то вместо активностей можно использовать концентрации компонентов.

Каждая буферная система обладает определенной буферной емкостью.

Буферная емкость – это количество эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое надо добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы его pH изменился на 1.

$$B = \frac{n}{\Delta pH}, \quad (6.30)$$

где B – буферная емкость, моль/л;

n – количество эквивалента сильной кислоты (основания), добавленное

к 1 л буферного раствора, моль.

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1. \quad (6.31)$$

В зависимости от вида электролита, который добавлен в буферный раствор, кислота или основание, различают, соответственно, буферную емкость по кислоте и по основанию.

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов буферного раствора. Чем выше концентрации компонентов и чем ближе их соотношение к 1, тем выше буферная емкость.

Примеры решения задач

Пример 6.8

Рассчитайте рН буферного раствора, в 4 л которого содержится 0,04 моль муравьиной кислоты ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и 0,004 моль формиата натрия.

Решение

рН кислотного буферного раствора рассчитаем по формуле (6.28):

$$\text{pH} = \text{p}K_{d(\text{HA})} - \lg \frac{a(\text{HA})}{a(\text{A}^-)};$$

$$\text{p}K_{d(\text{HA})} = -\lg K_d = -\lg 1,77 \cdot 10^{-4} = 3,75.$$

$$C(\text{HCOOH}) = \frac{0,04}{4} = 0,01 (\text{моль/л}); C(\text{HCOONa}) = \frac{0,004}{4} = 0,001 (\text{моль/л}).$$

Так как кислота слабая, то $a(\text{HCOOH}) = C(\text{HCOOH})$.

Для 0,001 М раствора формиата натрия ионная сила равна 0,001.

Коэффициент активности рассчитаем по формуле:

$$\lg y_{\pm} = -0,509 z_{\pm}^2 \sqrt{I};$$

$$\lg y_{\pm} = -0,509 \cdot (-1)^2 \sqrt{0,001} = -0,016; y_{\pm} = 0,964;$$

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,01}{0,001 \cdot 0,964} = 3,75 - \lg 10,37 = 2,73.$$

Если вместо активности формиата натрия использовать его концентрацию, то:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,01}{0,001} = 3,75 - \lg 10 = 2,75.$$

Пример 6.9

Вычислите рН буферного раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,2 М раствора аммиака ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и 100 мл 0,1 М раствора хлорида аммония.

Решение

рН основного буфера рассчитаем по формуле (6.29):

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{d(\text{KtOH})} + \lg \frac{a(\text{KtOH})}{a(\text{Kt}^+)},$$

$$\text{p}K_{\text{осн.}} = -\lg K_{\text{осн.}} = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

После смешивания концентрация каждого компонента в буферном растворе уменьшится в 2 раза и составит:

$$C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л}; \quad C(\text{NH}_4^+) = 0,05 \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,05} = 9,25 + \lg 2 = 9,55.$$

Средний ионный коэффициент активности для раствора хлорида аммония ($C_m = 0,05$ моль/кг) находим по таблице 6 Приложения:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{д}(\text{KtOH})} + \lg \frac{a(\text{KtOH})}{a(\text{Kt}^+)};$$

$$\gamma_{\pm} = 0,808; \quad 0,05 \text{ м} \approx 0,05 \text{ М}; \quad \gamma_{\pm} = 0,808;$$

$$a(\text{NH}_4^+) = a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} m = 0,808 \cdot 0,05 = 0,0404 \text{ (моль/л)};$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,0404} = 9,64.$$

Если вместо активности хлорида аммония использовать его концентрацию, то

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,05} = 9,25 + \lg 2 = 9,55.$$

В данном случае результаты существенно различаются, и второй вариант пригоден только для приблизительной оценки pH раствора.

Пример 6.10

Рассчитайте pH и буферную емкость по отношению к HCl раствора, полученного при смешивании 1,2 литра 1,2 М раствора аммиака и 0,6 литра 0,6 М раствора NH_4Cl , если $K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Решение

pH аммиачного буферного раствора рассчитаем по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{a(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{a(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

$$\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

Вычислим концентрации веществ после смешивания по формуле:

$$C_1V_1 = C_2V_2,$$

где C_1 – исходная концентрация раствора, моль/л;
 C_2 – концентрация полученного раствора, моль/л;
 V_1, V_2 – объемы раствора до и после смешивания, л.

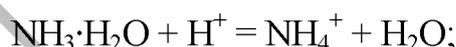
$$C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1,2 \cdot 1,2}{(1,2 + 0,6)} = 0,8 \text{ (моль/л);}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,6 \cdot 0,6}{1,8} = 0,2 \text{ (моль/л).}$$

Средний ионный коэффициент активности в 0,2 М ($\approx 0,2$ m) растворе хлорида аммония равен 0,718, тогда:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,8}{0,2 \cdot 0,718} = 9,25 + 0,746 = 10,0$$

Обозначим буферную емкость раствора по отношению к HCl через x моль. Тогда при добавлении x моль HCl к 1 л буферного раствора концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ уменьшится и будет равна: $(0,8 - x)$ моль/л, а концентрация NH_4Cl увеличится и будет равна $(0,2 + x)$ моль/л, pH раствора уменьшится на 1 и будет равен 9,0. Средний ионный коэффициент активности для NH_4^+ не изменится, так как ионная сила раствора останется такой же:



$$9,0 = 9,25 + \lg \frac{0,8 - x}{(0,2 + x) \cdot 0,718};$$

$$0,25 = \lg \frac{0,1436 + 0,718x}{0,8 - x}; \quad \frac{0,1436 + 0,718x}{0,8 - x} = 1,82.$$

$$1,3124 = 2,538x; \quad x = 0,517 \text{ (моль/л).}$$

6.5. Гидролиз солей

Гидролиз соли – это взаимодействие ионов соли с молекулами воды с образованием слабых электролитов.

По составу все соли делятся на 4 типа:

1. Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами (NaCl , K_2SO_4).

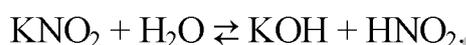
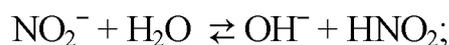
2. Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами (KCN , CH_3COONa).

3. Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами (FeCl_2 , NH_4NO_3).

4. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

Соли первого типа гидролизу не подвергаются. Среда раствора такой соли нейтральная, $\text{pH} = 7$.

Соли второго типа гидролизуются по аниону:



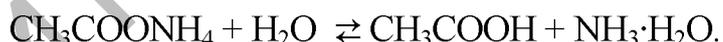
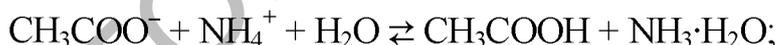
Среда раствора щелочная, $\text{pH} > 7$.

Соли третьего типа гидролизуются по катиону:



Среда раствора кислая, $\text{pH} < 7$.

Соли четвертого типа гидролизуются по катиону и аниону:



Среда в растворе примерно нейтральная.

Если соли образованы многоосновными кислотами, например Na_2CO_3 , K_3PO_4 , или многокислотными основаниями, например FeCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, то гидролиз таких солей протекает ступенчато, в несколько стадий.

Гидролиз соли характеризуется степенью и константой гидролиза.

Степень гидролиза соли (h) – это отношение количества вещества, подвергшегося гидролизу, к общему количеству растворенного вещества.

При обычных условиях степень гидролиза соли низкая, как правило, гидролиз протекает только по первой ступени. При нагревании гидролиз усиливается, степень гидролиза увеличивается.

Степень гидролиза зависит также от природы соли. Чем слабее кислота или основание, образовавшие соль, тем сильнее протекает гидролиз. Эта зависимость выражается формулами (6.29 – 6.31).

Для соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой:

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\partial(\kappa\text{-мы})}}, \quad (6.32)$$

где K_2 – константа гидролиза соли;

K_w – константа воды, $K_w = 10^{-14}$ при 298 К;

$K_{\partial(\kappa\text{-мы})}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\partial(\text{осн})}}, \quad (6.33)$$

где $K_{\partial(\text{осн})}$ – константа диссоциации слабого основания.

Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой:

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\partial(\kappa\text{-мы})}K_{\partial(\text{осн})}}. \quad (6.34)$$

Для определения концентрации ионов водорода в растворе гидролизованной соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, используют формулу:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 C_{\text{соли}}}. \quad (6.35)$$

Более строгое уравнение, учитывающее активности катионов соли и ионов водорода:

$$a(\text{H}^+) = \sqrt{K_2 a_+} = \sqrt{K_2 a_{\pm}}. \quad (6.36)$$

Для определения концентрации гидроксид-ионов в растворе гидролизованной соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, используют формулу:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_2 C_{\text{соли}}}, \quad (6.37)$$

или с учетом активности анионов соли и гидроксид-ионов:

$$a(\text{OH}^-) = \sqrt{K_2 a_-} = \sqrt{K_2 a_{\pm}}. \quad (6.38)$$

Для расчета степени гидролиза соли (h) используют формулу:

$$h = \sqrt{\frac{K_2}{C_{\text{соли}}}}. \quad (6.39)$$

Для более точного расчета вместо концентрации соли следует использовать активность.

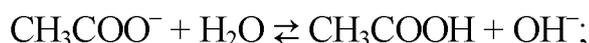
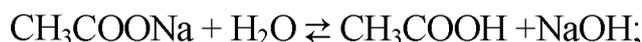
Примеры решения задач

Пример 6.11

Вычислите степень гидролиза, константу гидролиза и pH 0,1 М раствора ацетата натрия, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение

Ацетат натрия гидролизуеться по аниону, так как эта соль образована слабой уксусной кислотой:



$$K_z = \frac{K_w}{K_{d(\text{кис-ты})}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

Рассчитаем степень гидролиза соли h :

$$h = \sqrt{\frac{K_z}{C}} = \sqrt{\frac{5,71 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = \sqrt{57,1 \cdot 10^{-10}} \approx 7,56 \cdot 10^{-5} = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

С учетом среднего ионного коэффициента активности ацетата натрия (см. таблицу 6 Приложения) $\gamma_{\pm} = 0,791$; $\gamma_{\pm} \approx \gamma_{\pm} = 0,791$:

$$h = \sqrt{\frac{K_z}{a_{-}}} = \sqrt{\frac{5,71 \cdot 10^{-10}}{0,1 \cdot 0,791}} = 8,5 \cdot 10^{-5} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

Определим pH раствора:

$$a(\text{OH}^-) = \sqrt{K_z a_{-}} = \sqrt{K_z a_{\pm}} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 \cdot 0,791} = 6,72 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)};$$

$$a(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{6,72 \cdot 10^{-6}} = 1,48 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)};$$

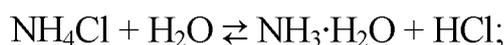
$$\text{pH} = -\lg 1,49 \cdot 10^{-9} = -\lg 10^{-9} - \lg 1,49 = 9 - 0,173 = 8,82.$$

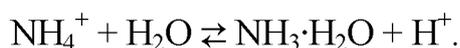
Пример 6.12

Определите степень гидролиза и pH 0,01 М раствора хлорида аммония, если $K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$

Решение

Хлорид аммония гидролизуеться по катиону, так как эта соль образована слабым основанием:





$$K_2 = \frac{K_w}{K_{\partial(\text{осн.})}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,39 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,39 \cdot 10^{-6} = -\lg 2,39 - \lg 10^{-6} = 6 - 0,38 = 5,62.$$

С учетом среднего ионного коэффициента активности хлорида аммония (см. таблицу 6 Приложения) $\gamma_{\pm} = 0,896$; $\gamma_{\pm} \approx \gamma_{\pm} = 0,896$:

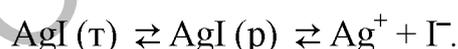
$$a(\text{H}^+) = \sqrt{K_2 a_{\pm}} = \sqrt{K_2 a_{\pm}} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01 \cdot 0,896} = 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)};$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 2,26 \cdot 10^{-6} = -\lg 2,39 - \lg 10^{-6} = 6 - 0,35 = 5,65.$$

6.6. Произведение растворимости малорастворимого электролита

В насыщенном растворе малорастворимого электролита существует равновесие, которое описывается константой равновесия.

Например, в насыщенном растворе иодида серебра (I) диссоциация соли протекает согласно уравнению:



Константа равновесия данного процесса будет иметь вид:

$$K_C = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)}{a(\text{AgI})_{\tau}}.$$

Активность твердой фазы AgI можно считать постоянной, тогда произведение активностей ионов серебра и иода есть величина постоянная при данной температуре и называется *произведением растворимости (ПР)* иодида серебра (I):

$$a(\text{Ag}^+) a(\text{I}^-) = \text{ПР}(\text{AgI}).$$

В общем виде, для малорастворимого электролита состава $A_m B_n$, который диссоциирует согласно уравнению:



выражение для произведения растворимости имеет вид:

$$PP(A_m B_n) = a(A^{n+})^m \cdot a(B^{m-})^n. \quad (6.40)$$

Таким образом, *произведение растворимости малорастворимого электролита вычисляется как произведение активностей его ионов, возведенных в степени, соответствующие индексам ионов в химической формуле, в насыщенном растворе электролита при данной температуре.*

Если малорастворимый электролит находится в воде, можно вместо активностей ионов использовать их концентрации:

$$PP(A_m B_n) = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n. \quad (6.41)$$

Если малорастворимый электролит находится в водном растворе хорошо растворимого электролита, то для расчета *PP* следует использовать формулу (6.40). Коэффициенты активности ионов, находящихся в растворе с определенной ионной силой, можно определить по таблице 6.2.

Величина произведения растворимости малорастворимого электролита характеризует растворимость этого электролита при данной температуре. Чем меньше значение *PP*, тем меньше растворимость вещества.

Значения *PP* для некоторых труднорастворимых веществ приведены в таблице 7 Приложения.

Таблица 6.2 - Значения коэффициента активности ионов в зависимости от ионной силы раствора (*I*)

Ионная сила раствора	Заряды ионов		
	±1	±2	±3
0,0001	0,99	0,95	0,90
0,0002	0,98	0,94	0,87
0,0005	0,97	0,90	0,80
0,001	0,96	0,86	0,73
0,002	0,95	0,81	0,64
0,005	0,92	0,72	0,51
0,01	0,89	0,63	0,39
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16
0,2	0,80	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,5	0,84	0,50	0,21

Для системы в неравновесном состоянии произведение активностей или, для очень мало растворимых электролитов, концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, обозначается как *ПК*:

$$PK(A_m B_n) = a(A^{n+})^m \cdot a(B^{m-})^n; \quad (6.42)$$

$$PK(A_m B_n) = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n. \quad (6.43)$$

В отличие от PP , для вычисления которого используются концентрации ионов в насыщенном растворе, в формулу для PK подставляют заданные концентрации ионов.

Сравнивая значения PK и PP , можно установить, будет ли выпадать осадок при данных условиях проведения реакции:

- если $PK = PP$, раствор насыщенный;
- если $PK < PP$, раствор ненасыщенный, осадок не выпадает;
- если $PK > PP$, осадок выпадает.

Примеры решения задач

Пример 6.13

Нижний предел бактерицидного действия ионов серебра оценивается их концентрацией в растворе 10^{-6} мг/л. Определите, достаточно ли ионов серебра в насыщенном растворе $AgCl$ для бактерицидного действия, если $PP(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Решение

Запишем уравнение диссоциации хлорида серебра (I):



Выражение для произведения растворимости хлорида серебра (I) имеет вид:

$$PP(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Так как, согласно уравнению диссоциации, $[Ag^+] = [Cl^-]$, то

$$PP(AgCl) = [Ag^+]^2.$$

$$[Ag^+] = \sqrt{PP(AgCl)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Выразим концентрацию $[Ag^+]$ в мг/л:

$$[Ag^+] = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 108 = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ (мг/л)}.$$

Так как $1,45 \cdot 10^{-6} > 10^{-6}$, то насыщенный раствор $AgCl$ обладает бактерицидным действием.

Пример 6.14

Рассчитайте растворимость сульфата кальция в воде и в 0,1 М растворе нитрата магния при 298 К, если произведение растворимости сульфата кальция при 298 К равно $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение

Запишем уравнение диссоциации сульфата кальция:



$$PP(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Так как, согласно уравнению диссоциации, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, то

$$PP(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}]^2.$$

Вычислим растворимость сульфата кальция в воде:

$$S(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{PP(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Выразим растворимость CaSO_4 в г/л:

$$C(\text{CaSO}_4) = 4,24 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 0,577 \text{ г/л}.$$

Рассчитаем ионную силу водного раствора нитрата магния:



$$I = 0,5(0,1 \cdot (+2)^2 + 0,2 \cdot (-1)^2) = 0,3.$$

Значения коэффициента активности (γ) для ионов кальция и сульфат-ионов в растворе с $I = 0,3$ равны 0,42, тогда:

$$PP(\text{CaSO}_4) = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = (\gamma(\text{Ca}^{2+}))^2;$$

$$1,7 \cdot 10^{-5} = (0,42 S(\text{CaSO}_4))^2;$$

$$S(\text{CaSO}_4) = 9,82 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л) или } 1,335 \text{ г/л}.$$

Таким образом, растворимость сульфата кальция в 0,1 М растворе нитрата магния выше в 2,3 раза по сравнению с его растворимостью в чистой воде.

6.7. Задачи

1. При 308 К давление насыщенного пара водного раствора фруктозы равно 31,30 мм рт. ст. Давление насыщенного пара чистой воды при этой температуре составляет 31,82 мм рт. ст. Рассчитайте осмотическое давление данного раствора, приняв его плотность равной 1 г/мл.

2. Рассчитайте температуру начала кристаллизации 8 % водного раствора глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), считая его плотность равной 1 г/мл, криоскопическая константа воды $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

3. Температура кипения раствора, содержащего 6,4 г гормона адреналина в 360 г CCl_4 , на 0,49 К выше температуры кипения чистого CCl_4 . Эбулиоскопическая константа тетрахлорметана равна 5,02 $\text{К} \cdot \text{кг/моль}$. Какова молярная масса адреналина?

4. Раствор, состоящий из 0,81 г углеводорода и 190 г бромэтана, замерзает при 282,47 К. Температура замерзания бромэтана равна 283,00 К, а его криоскопическая постоянная равна 12,5 $\text{К} \cdot \text{кг/моль}$. Установите формулу углеводорода.

5. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г сероуглерода, кипит при 319,304 К. Температура кипения чистого сероуглерода равна 319,2 К. Эбуллиоскопическая постоянная CS_2 равна 2,37 К·кг/моль. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде?

6. Рассчитайте температуру замерзания водного раствора, содержащего 50,0 г этиленгликоля в 500 г воды, если криоскопическая константа воды равна 1,86 К·кг/моль.

7. Водные растворы 1 М сахарозы и 0,6 М KNO_3 изотоничны. Найдите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

8. Имеется 1 % раствор альбумина. Какова должна быть в этом растворе массовая доля примеси $NaCl$ (степень диссоциации равна 1), чтобы осмотическое давление увеличилось в два раза? (Молекулярная масса альбумина 68 000).

9. Рассчитайте осмотическое давление изотонического раствора хлорида натрия ($\omega(NaCl) = 0,9\%$) при температуре 291 К, который применяется для внутривенного введения, считая диссоциацию хлорида натрия полной (плотность раствора равна 1,053 г/мл).

10. Осмотическое давление 0,1 М раствора сульфата натрия при 273 К равно 459 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

11. Раствор, содержащий 1,06 г карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при температуре 272,74 К. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации соли.

12. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,08 моль Na_2SO_4 и 0,02 моль $Cr_2(SO_4)_3$ в 100 г воды.

13. Вычислите ионную силу раствора и активность ионов хлора в растворе Рингера (применяется для восполнения электролитов в организме при диарее), содержащем 8,6 г хлорида натрия, 330 мг хлорида кальция, 300 мг хлорида калия в 1 литре воды при 298 К.

14. Рассчитайте коэффициенты активности для ионов в 0,01 М растворе хлорида кальция.

15. Чему равна константа ассоциации амидопирин в водном растворе, если константа его диссоциации $1 \cdot 10^{-7}$?

16. Вычислите рН растворов, в которых активность ионов водорода (в моль/л) составляет: а) 10^{-5} , б) 10^{-7} ; в) 10^{-10} . Укажите, какая среда.

17. Рассчитайте активность ионов водорода и рН в водных растворах, в которых активность гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: а) 10^{-6} ; б) 10^{-7} ; в) 10^{-10} . Укажите, какая среда.

18. Вычислите рН раствора, в 1 литре которого содержится 2,0 г $NaOH$, используя данные таблицы 6 Приложения.

19. Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4–0,5 %. Рассчитайте примерную величину рН желудочного сока, приняв его плотность за 1 г/мл, если средний ионный коэффициент активности равен 0,784.

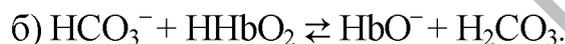
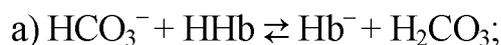
20. Вычислите pH раствора, полученного при растворении таблетки аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) массой 0,500 г в таком количестве воды, чтобы объем раствора был равен 0,4 л. Константа диссоциации аскорбиновой кислоты равна $8,0 \cdot 10^{-5}$.

21. Вычислите pH 10 % раствора KOH ($\rho = 1,411$ г/мл), если средний ионный коэффициент активности равен 0,888.

22. Какой объем 32 % раствора HCl ($\rho = 1,163$ г/мл) следует взять для приготовления 500 мл раствора, имеющим pH равным 2?

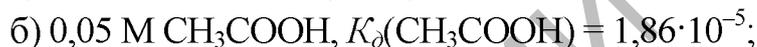
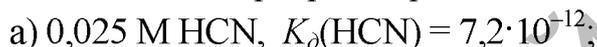
23. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если pH 0,01 М раствора этой кислоты равен 6.

24. Используя константы диссоциации гемоглобина (Hb) и оксигемоглобина (HbO_2) (см. таблицу 5 Приложения), обоснуйте ответ на вопрос о том, какая реакция из двух приведенных будет осуществляться в эритроцитах:



25. Вычислите константу диссоциации слабого одноосновного основания, если в 0,01 М растворе его pH равно 8.

26. Рассчитайте pH растворов слабых электролитов:



27. Значение pK_d молочной кислоты $CH_3CH(OH)COOH$ при 298 К равно 3,97. Рассчитайте степень диссоциации, pH, температуру замерзания и осмотическое давление 0,05 М раствора кислоты. Примите, что коэффициенты активности ионов равны 1.

28. Рассчитайте емкость буферного раствора по кислоте, если при добавлении к 50 мл буферного раствора 2 мл 0,8 М раствора соляной кислоты pH изменилась от 7,3 до 7,0.

29. К 200 мл 0,001 М раствора нитрата свинца (II) прилили 150 мл 0,002 М раствора хлорида натрия. Выпадет ли в осадок хлорид свинца (II), если $PP(PbCl_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$?

30. Произведения растворимости труднорастворимых солей кальция в организме в норме при формировании костной ткани равны $PP(CaHPO_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$; $PP(Ca_4H(PO_4)_3) = 1,3 \cdot 10^{-47}$; $PP(Ca_5(PO_4)_3OH) = 1,6 \cdot 10^{-58}$. Какая из этих форм наиболее термодинамически устойчива?

31. Как изменится растворимость фосфата кальция в 0,01 М растворе хлорида натрия по сравнению с его растворимостью в воде?

Раздел 7. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. Понятие об электрической проводимости

Электрическая проводимость (G) – способность вещества проводить электрический ток под воздействием электрического поля.

Величина электрической проводимости любого проводника и величина его сопротивления находятся в обратной зависимости:

$$G = \frac{1}{R}. \quad (7.1)$$

Электрическая проводимость имеет единицы измерения Ом⁻¹ или См (си-менс).

Сопротивление проводника R прямо пропорционально его длине и обратно пропорционально площади поперечного сечения:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

Тогда электрическую проводимость можно записать в виде:

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}, \quad (7.2)$$

где R – сопротивление проводника, Ом;

l – длина проводника, м;

S – площадь поперечного сечения проводника, м²;

ρ – удельное сопротивление материала проводника, Ом·м.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью* (κ (каппа), Ом⁻¹·м⁻¹ или См/м):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (7.3)$$

Выразим электропроводность раствора электролита через его удельную электропроводность:

$$G = \kappa \frac{S}{l}. \quad (7.4)$$

Удельная электропроводность – это электропроводность раствора электролита, помещенного между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м и имеющими площадь 1 м².

Удельная электропроводность раствора электролита зависит от природы

электролита, его концентрации и температуры.

Часто используют такое понятие, как эквивалентная электропроводность (λ , См·м²/моль).

Эквивалентная электропроводность – это электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м и имеющими такую площадь, чтобы в объеме раствора содержался 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

Взаимосвязь между удельной и эквивалентной электропроводностями определяется выражением:

$$\lambda_{\nu} = \frac{\kappa}{C_n}, \quad (7.5)$$

где κ – удельная электропроводность раствора, См/м;

C_n – молярная концентрация эквивалента вещества (нормальность), моль/м³;

λ_{ν} – эквивалентная электропроводность раствора, См·м²/моль.

Если эквивалентную концентрацию электролита выражать в моль/л, то уравнение принимает вид:

$$\lambda_{\nu} = \frac{\kappa}{1000 \cdot C_n}. \quad (7.6)$$

Эквивалентная электропроводность зависит от природы электролита, температуры и концентрации раствора. При разбавлении раствора эквивалентная электропроводность возрастает, достигая своего предельного значения при бесконечном разбавлении, когда электростатическое взаимодействие между ионами отсутствует. В этом случае она называется *предельной эквивалентной электропроводностью* и обозначается λ_0 .

Для определения предельной эквивалентной электропроводности раствора электролита используют **закон Кольрауша**:

в бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга.

Тогда *предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей его катионов и анионов*:

$$\lambda_0 = \lambda_0^k + \lambda_0^a, \quad (7.7)$$

где λ_0^k и λ_0^a – предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно (табулированы, см. таблицу 7.1).

Зная величины λ_{ν} и λ_0 , можно вычислить степень диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0}. \quad (7.8)$$

Константа диссоциации слабого электролита связана с его эквивалентной электропроводностью соотношением:

$$K_d = \frac{C\lambda_v^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_v)}. \quad (7.9)$$

Таблица 7.1 – Предельные эквивалентные электропроводности ионов

Катион	$\lambda_0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль		Анион	$\lambda_0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль	
	$T = 291$ К	$T = 298$ К		$T = 291$ К	$T = 298$ К
H ⁺	315	349,8	ОН ⁻	171,0	198,3
Li ⁺	32,8	38,6	F ⁻	47,3	55,4
Na ⁺	42,8	50,1	Cl ⁻	66,0	76,35
K ⁺	63,9	73,5	Br ⁻	68,0	78,1
Rb ⁺	66,5	77,8	I ⁻	66,5	76,5
NH ₄ ⁺	63,9	73,5	CH ₃ COO ⁻	34,0	40,9
½ Mg ²⁺	44,9	53,0	NO ₃ ⁻	62,3	71,46
½ Ca ²⁺	50,7	59,5	½ SO ₄ ²⁻	68,4	80,0
½ Ba ²⁺	54,6	63,6	½ CO ₃ ²⁻	60,5	69,3

7.2. Скорость движения и числа переноса ионов

Электропроводность раствора связана со скоростью движения ионов в электрическом поле. Сравнение скоростей движения разных ионов проводят при градиенте потенциала поля 1 В/м. При этих условиях скорость движения ионов называют *абсолютной* (u_0 , м²/(В·с)). Наибольшей абсолютной скоростью обладают ионы гидроксония Н₃О⁺ и гидроксид-ионы ОН⁻ ($u_0 = 31,5 \cdot 10^{-8}$ м²/(В·с) и $17,4 \cdot 10^{-8}$ м²/(В·с) при 291 К). Это объясняется эстафетным механизмом перемещения ионов Н⁺ и ОН⁻ в водном растворе.

На разности скоростей движения разных ионов основан метод кондуктометрического титрования.

Абсолютные скорости движения катионов и анионов связаны с их предельными эквивалентными электропроводностями соотношениями:

$$\lambda_0^k = u_0^k F; \quad \lambda_0^a = u_0^a F, \quad (7.10)$$

где u_0^k и u_0^a – абсолютные скорости движения катиона и аниона, м²/(В·с);

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль.

Тогда, согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_0 = \lambda_0^k + \lambda_0^a = u_0^k F + u_0^a F = F(u_0^k + u_0^a). \quad (7.11)$$

В расчетных задачах часто используют такое понятие, как число переноса иона.

Числом переноса данного иона называется доля тока, переносимая этим ионом в растворе.

Для бинарного электролита можно записать:

$$t^k = \frac{\lambda^k}{\lambda^k + \lambda^a}; \quad t^a = \frac{\lambda^a}{\lambda^k + \lambda^a}, \quad (7.12)$$

где λ^k и λ^a – эквивалентные электропроводности катиона и аниона при данном разбавлении раствора, См·м²/моль.

Для бесконечно разбавленного раствора бинарного электролита получаем предельные числа переноса для бинарного электролита:

$$t_0^k = \frac{\lambda_0^k}{\lambda_0}; \quad t_0^a = \frac{\lambda_0^a}{\lambda_0}. \quad (7.13)$$

Числа переноса ионов зависят от природы электролита, температуры и концентрации. Числа переноса катионов для водных растворов электролитов при температуре 298 К – величины табулированные.

Примеры решения задач

Пример 7.1

Для 0,01 н раствора хлорида калия удельное сопротивление равно 709,22 Ом·см. Вычислите удельную и эквивалентную электропроводность данного раствора.

Решение

Для расчета удельной электропроводности используем формулу (7.3):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{709,22} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) = 0,141 \text{ См/м.}$$

Эквивалентная электропроводимость выражается соотношением (7.5):

$$\lambda_V = \frac{\kappa}{C_n},$$

$$\lambda_V = \frac{0,141 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,0141 \text{ ((См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль}).$$

Пример 7.2

Для бесконечно разбавленного раствора NH_4Cl при 298 К число переноса катиона $t_+ = 0,491$. Вычислите предельную эквивалентную электропроводность и абсолютную скорость иона Cl^- , если предельная электропроводность раствора NH_4Cl равна $0,0150 \text{ м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{моль})$.

Решение

Согласно уравнению (7.12), найдем предельную эквивалентную электропроводность Cl^- :

$$t_- = \frac{\lambda_0^a}{\lambda_0}; \quad t_+ + t_- = 1.$$

$$t_- = 1 - t_+ = 1 - 0,491 = 0,509.$$

$$\lambda_0^a = 0,509 \cdot 0,0150 = 0,00763 \text{ (м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{моль)}).$$

Абсолютную скорость иона Cl^- рассчитаем по уравнению (7.10):

$$\lambda_0^a = u_0^a F;$$

$$u_0^a = \frac{\lambda_0^a}{F} = \frac{0,00763}{96500} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ (м}^2/(\text{с}\cdot\text{В)}).$$

Пример 7.3

Удельная электропроводность $0,1 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты CH_3COOH равна $8,44 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ при 298 К. Рассчитайте эквивалентную электропроводность и рН раствора, а также константу диссоциации кислоты, если предельные эквивалентные электропроводности ионов H^+ и CH_3COO^- равны соответственно: $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $40,9 \cdot 10^{-4} \text{ (См}\cdot\text{м}^2)/\text{моль}$.

Решение

Согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{CH}_3\text{COO}^-);$$

$$\lambda_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 349,8 \cdot 10^{-4} + 40,9 \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ ((См}\cdot\text{м}^2)/\text{моль}).$$

Эквивалентную электропроводность раствора данной концентрации рассчитаем по уравнению (7.6):

$$\lambda_V = \frac{\alpha}{1000 \cdot C_n};$$

$$\lambda_V = \frac{8,44 \cdot 10^{-2}}{0,1 \cdot 1000} = 8,44 \cdot 10^{-4} \text{ ((См}\cdot\text{м}^2)/\text{моль}).$$

Рассчитаем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} = \frac{8,44 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,0216 \text{ или } 2,16 \%$$

Константа диссоциации кислоты связана со степенью диссоциации формулой (6.9):

$$K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}; \quad K_o = \frac{0,1 \cdot 0,0216^2}{1-0,0216} = 4,77 \cdot 10^{-5}$$

Определим концентрацию ионов водорода и pH раствора кислоты:

$$[H^+] = \alpha C = 0,0216 \cdot 0,1 = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (2,16 \cdot 10^{-3}) = 2,66$$

Пример 7.4

При 291 К удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра (I) равна $1,374 \cdot 10^{-4}$ См/м, удельная электропроводность воды – $4 \cdot 10^{-6}$ См/м. Вычислите молярную концентрацию хлорида серебра (I) в насыщенном растворе, его растворимость (г/л) и произведение растворимости при данной температуре, если предельные эквивалентные электропроводности ионов Ag^+ и Cl^- составляют, соответственно, $53,5 \cdot 10^{-4}$ и $66,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

Решение

Найдем удельную электропроводность, обусловленную присутствием ионов хлорида серебра (I):

$$\kappa(AgCl) = \kappa(p-ra) - \kappa(H_2O);$$

$$\kappa(AgCl) = 1,374 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6} = 1,334 \cdot 10^{-4} \text{ (См/м)}$$

$$\lambda_0(AgCl) = \lambda_0(Ag^+) + \lambda_0(Cl^-);$$

$$\lambda_0(AgCl) = 53,5 \cdot 10^{-4} + 66,0 \cdot 10^{-4} = 1,195 \cdot 10^{-2} \text{ (См·м}^2\text{/моль)}$$

$$C_n(AgCl) = 1,374 \cdot 10^{-4} / 1,151 \cdot 10^{-2} = 1,194 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/м}^3\text{)} =$$

$$1,194 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$C(AgCl) = C_n(AgCl) = 1,194 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

$$S(AgCl) = M(AgCl) \cdot C(AgCl) = 143,5 \cdot 1,194 \cdot 10^{-5} = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ (г/л)}$$

$$PP(AgCl) = a(Ag^+) a(Cl^-)$$

Так как раствор очень разбавленный, можно вместо активностей ионов использовать их концентрации:

$$PP(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = (1,194 \cdot 10^{-5})^2 = 1,43 \cdot 10^{-10}$$

Пример 7.5

Вычислите предельную эквивалентную электропроводность водного раствора нитрата аммония при 298 К, если предельные эквивалентные электропроводности водных растворов NH_4Cl , KNO_3 и KCl равны соответственно ($\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$): $149,85\cdot 10^{-4}$; $144,96\cdot 10^{-4}$; $149,85\cdot 10^{-4}$.

Решение

Согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_0(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \lambda_0(\text{NH}_4^+) + \lambda_0(\text{NO}_3^-); \quad \lambda_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = \lambda_0(\text{NH}_4^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-);$$

$$\lambda_0(\text{KNO}_3) = \lambda_0(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{NO}_3^-); \quad \lambda_0(\text{KCl}) = \lambda_0(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-);$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда: } \lambda_0(\text{NH}_4\text{NO}_3) &= \lambda_0(\text{NH}_4\text{Cl}) + \lambda_0(\text{KNO}_3) - \lambda_0(\text{KCl}) = \\ &= 149,85\cdot 10^{-4} + 144,96\cdot 10^{-4} - 149,85\cdot 10^{-4} = 144,96\cdot 10^{-4} \text{ (См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}). \end{aligned}$$

7.3. Задачи

1. Вычислите при 298 К предельную эквивалентную электропроводность раствора уксусной кислоты, если известны значения предельной эквивалентной электропроводности следующих веществ ($\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$): $\lambda_0(\text{HCl}) = 4,26\cdot 10^{-2}$; $\lambda_0(\text{NaCl}) = 1,26\cdot 10^{-2}$; $\lambda_0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 9,1\cdot 10^{-3}$.

2. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5,2\cdot 10^{-8}$ и $6,8\cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$. Определите эквивалентные электропроводности и числа переноса ионов в растворе SrCl_2 .

3. Предельная эквивалентная электропроводность раствора KClO_4 при 291 К равна $122,8\cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Число переноса иона ClO_4^- равно 0,481. Определите эквивалентные электропроводности ионов K^+ и ClO_4^- .

4. Рассчитайте эквивалентную электропроводность 0,001 н раствора LiCl при 291 К, если эквивалентные электропроводности 0,001 н растворов LiNO_3 , NaNO_3 и NaCl при данной температуре равны соответственно ($\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$): $92,9\cdot 10^{-4}$; $102,9\cdot 10^{-4}$; $106,5\cdot 10^{-4}$.

5. Удельное сопротивление насыщенного раствора малорастворимой соли PbSO_4 при 298 К равно $0,0248\cdot 10^4$ Ом. Удельное сопротивление воды при 298 К равно $25\cdot 10^4$ Ом·м, а предельная эквивалентная электропроводность раствора сульфата свинца (II) равна $142,3\cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Вычислите растворимость соли: а) в чистой воде; б) в растворе, содержащем 0,01 моль Li_2SO_4 . Рассчитайте произведение растворимости сульфата свинца (II) при данной температуре.

6. Определите удельную электропроводность 0,01 н раствора электролита при 323 К, если эквивалентная электропроводность раствора равна $244,0\cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

7. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 291 К равна $25,475 \cdot 10^{-4}$ См/м. Удельная электропроводность чистой воды при этой температуре равна $4 \cdot 10^{-6}$ См/м. Предельные электропроводности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 291 К равны соответственно $54,6 \cdot 10^{-4}$; $60,5 \cdot 10^{-4}$ (См·м²)/моль. Рассчитайте молярную концентрацию BaCO_3 в растворе при данной температуре, считая диссоциацию соли полной.

8. Вычислите степень диссоциации, константу диссоциации и pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, эквивалентная электропроводность которого при 291 К равна $1,47$ (См·м²)/кмоль.

9. Удельная электропроводность 4,2 % раствора KOH ($\rho = 1038$ кг/м³) при 291 К равна $14,64$ См/м. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KOH и pH раствора, используя данные таблицы 7.1.

10. Вычислите степень диссоциации и pH 0,1 н раствора CH_3COOH , если при 291 К эквивалентная электропроводность данного раствора равна $0,46 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, используя данные таблицы 7.1.

11. Удельная электропроводность 15 % раствора KNO_3 ($\rho = 1,096$ кг/м³) при 291 К равна $11,86$ См/м. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе, используя данные таблицы 7.1.

12. Удельная электропроводность водного раствора хлорида калия с концентрацией 0,01 моль/л равна $12,8 \cdot 10^{-4}$ См/м при 293 К. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

13. При исследовании зависимости эквивалентной электропроводности раствора AgClO_4 от концентрации были получены следующие данные:

C_n , моль/л	$\lambda \cdot 10^4$, См·м ² /моль
0,0010256	123,43
0,0013694	122,94
0,0029782	121,14
0,0032500	120,95

Определите значение предельной эквивалентной электропроводности для этого соединения.

14. Эквивалентная электропроводность водного раствора уксусной кислоты с разведением 1024 л/моль при 298 К равна $49 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Рассчитайте степень диссоциации и константу диссоциации кислоты, если при 298 К предельные электропроводности ионов H^+ и CH_3COO^- равны соответственно $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $40,9 \cdot 10^{-4}$ (См·м²)/моль.

15. Удельная электропроводность 0,135 М раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна $4,79 \cdot 10^{-2}$ См/м. Рассчитайте эквивалентную электропроводность этого раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные эквивалентные электропроводности ионов H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны соответственно: $349,8 \cdot 10^{-4}$ и $35,8 \cdot 10^{-4}$ (См·м²)/моль.

Раздел 8. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

8.1. Электродные потенциалы

Электрод - часть электрохимической системы, включающая в себя электронный проводник (проводник 1-го рода, например, металл), находящийся в контакте с ионным проводником (проводником 2-го рода, например, раствором электролита).

Электроды делят на электроды первого, второго, третьего рода и др.

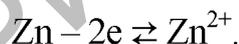
К электродам первого рода, обратимым относительно катиона, относится двухфазный металлический электрод, представляющий собой металлическую пластинку, погруженную в водный раствор соли этого металла. Например, цинковый электрод представляет собой цинковую пластинку, опущенную в водный раствор сульфата цинка.

Схема цинкового электрода:



где вертикальная черта «|» обозначает границу раздела фаз.

Поверхность цинковой пластинки имеет отрицательный заряд за счет электронов, которые образуются в результате превращения атомов цинка в ионы и перехода ионов цинка в раствор:



К отрицательно заряженной поверхности цинковой пластинки со стороны раствора будут притягиваться положительно заряженные ионы цинка, в результате образуется двойной электрический слой (ДЭС), который характеризуется определенным скачком потенциала. Этот потенциал, который называется *электродным потенциалом* (E), можно измерить относительно стандартного водородного электрода.

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от природы металла, температуры, активности ионов металла в растворе и описывается **уравнением Нернста**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (8.1)$$

где E – электродный потенциал, В;

E° – стандартный электродный потенциал, В;

z – число электронов, участвующих в электродном процессе;

F – постоянная Фарадея;

$a_{\text{Me}^{z+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль/л.

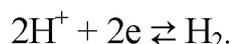
Стандартный электродный потенциал численно равен электродному

потенциалу, измеренному при стандартных условиях и при условии, что активность ионов металла равна 1 моль/л.

Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в таблице 8 приложения.

К электродам первого рода также относятся трехфазные газовые электроды, например, *водородный электрод*. Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую пористой платиной и опущенную в раствор серной кислоты, через который под давлением пропускают газообразный водород. Схема водородного электрода: $\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{H}_2(\text{Pt})$.

Газообразный водород хорошо адсорбируется на поверхности платиновой пластинки, где протекает обратимая электродная реакция:



Уравнение Нернста для водородного электрода:

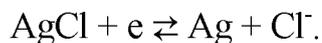
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

В стандартном водородном электроде активность катионов водорода в растворе кислоты равна 1 моль/л, давление газообразного водорода составляет 1 атм. Принято, что электродный потенциал стандартного водородного электрода равен 0.

К электродам второго рода относится трехфазный электрод, обратимый относительно аниона, который образует с катионами металла электрода мало-растворимое вещество. Электродом второго рода является *хлорсеребряный электрод*. Он представляет собой серебряную проволочку, покрытую слоем труднорастворимого хлорида серебра (I) и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия.

Схема хлорсеребряного электрода: $\text{KCl} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Электродная реакция, протекающая на хлорсеребряном электроде:



Уравнение Нернста для потенциала электрода, обратимого относительно аниона, имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{An}^{z-}}, \quad (8.2)$$

где $a_{\text{An}^{z-}}$ – активность анионов в растворе, моль/л.

Для хлорсеребряного электрода уравнение Нернста при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

8.2. Электродвижущая сила гальванического элемента

Если два электрода соединить между собой проводником электрического тока, например металлической проволочкой, то получится *гальванический элемент*.

Например, если соединить цинковый и медный электроды металлической проволочкой, а их растворы – электролитическим мостиком, то получим гальванический элемент, который можно условно записать в виде схемы:



где символом « \parallel » обозначен электролитический мостик.

Цинковый электрод является анодом, на нем протекает процесс окисления. Медный электрод является катодом, на нем протекает процесс восстановления. В схеме гальванического элемента анод записывается слева, а катод – справа.

ЭДС гальванического элемента ($E_{ГЭ}$) рассчитывается как разность электродных потенциалов катода и анода:

$$E_{ГЭ} = E(\text{катода}) - E(\text{анода}). \quad (8.3)$$

Катодом служит тот электрод, потенциал которого больше. В данном случае:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ В}; \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В},$$

т.е. медный электрод – катод, окислитель, на нем будет протекать процесс восстановления меди, масса медной пластинки будет возрастать, а цинковый электрод будет анодом, восстановителем, на нем будет протекать процесс окисления цинка, переход ионов цинка в раствор, т.е. цинковая пластинка будет растворяться.

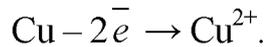
Разновидностью гальванического элемента является *концентрационный гальванический элемент*. Он состоит из двух одинаковых металлических пластинок, погруженных в растворы одинаковых солей, но с различными активностями (концентрациями) ионов данного металла. Эти растворы могут находиться в одном сосуде и быть разделены пористой перегородкой, проницаемой для ионов, или находиться в различных сосудах, соединенных между собой электролитическим мостиком.

Например, схема медного концентрационного гальванического элемента записывается так:

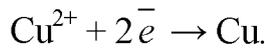


где a_1 и a_2 – активности ионов меди в 1 и 2 сосудах, моль/л;

Если $a_2 > a_1$, то левая медная пластинка будет иметь отрицательный заряд, и здесь будет протекать процесс окисления, медная пластинка будет растворяться:



На правой медной пластинке, приобретающей положительный заряд, будет протекать процесс восстановления, медная пластинка будет увеличивать массу:



Таким образом, процессы будут протекать самопроизвольно до тех пор, пока активности (концентрации) ионов меди в обоих растворах не станут одинаковыми: $a_2 = a_1$, тогда ЭДС станет равной нулю и гальванический элемент прекратит давать электрический ток.

ЭДС концентрационного гальванического элемента рассчитывается по уравнению:

$$E_{ГЭ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_1) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (8.4)$$

Примеры решения задач

Пример 8.1

При 298 К электродный потенциал цинкового электрода, погруженного в 0,01 М раствор сульфата цинка, равен -0,834 В. Вычислите стандартный электродный потенциал цинкового электрода, если коэффициент активности для ионов цинка равен 0,398.

Решение

Рассчитаем среднюю активность ионов Zn^{2+} :

$$a(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{Zn}^{2+}) \gamma(\text{Zn}^{2+}) = 0,01 \cdot 0,398 = 0,00398 \text{ (моль/л)}.$$

Запишем уравнение Нернста для цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+});$$

$$-0,834 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg 0,00398;$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}.$$

Пример 8.2

Вычислите ЭДС гальванического элемента при 298 К:



если известны стандартные электродные потенциалы и коэффициенты актив-

ности ионов металлов в растворе: $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,337 \text{ В}$; $E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,440 \text{ В}$;
 коэффициенты активности ионов: $\gamma(Cu^{2+}) = 0,054$; $\gamma(Fe^{2+}) = 0,400$; концентра-
 ции солей в растворах: $C(FeSO_4) = C(CuSO_4) = 0,01 \text{ моль/л}$.

Решение

Средние активности ионов меди и железа равны:

$$a(Cu^{2+}) = 0,1 \cdot 0,054 = 0,0054 \text{ (моль/л)};$$

$$a(Fe^{2+}) = 0,01 \cdot 0,400 = 0,0040 \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем электродные потенциалы для электродов:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a(Cu^{2+}) = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0054 = 0,270 \text{ (В)};$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a(Fe^{2+}) = -0,440 + \frac{0,059}{2} \lg 0,004 = -0,511 \text{ (В)}.$$

Так как электродный потенциал медного электрода больше, то он является катодом, тогда:

$$E_{ГЭ} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Fe^{2+}/Fe} = 0,270 - (-0,511) = 0,781 \text{ (В)}.$$

Пример 8.3

Вычислите при 291 К ЭДС концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, погруженных соответственно в 0,1 М и 0,01 М растворы $AgNO_3$.

Решение

Вычисляем ЭДС концентрационного элемента по формуле (8.4):

$$E_{ГЭ} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Рассчитаем ионную силу раствора и активность ионов серебра (I) в 0,1 М растворе $AgNO_3$:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 0,5 \cdot (0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1;$$

$$\lg \gamma(Ag^+) = \frac{-0,509 z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,122; \quad \gamma(Ag^+) = 10^{-0,122} = 0,755;$$

$$a_1 = \gamma_i C_i = 0,755 \cdot 0,1 = 0,0755 \text{ (моль/кг)}.$$

Рассчитаем ионную силу раствора и активность ионов серебра в 0,01 М растворе AgNO_3 :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 0,5 \cdot (0,01 \cdot (+1)^2 + 0,01 \cdot (-1)^2) = 0,01;$$

$$\lg y(\text{Ag}^+) = -0,509 z^2 \sqrt{\mu} = -0,0509; \quad y(\text{Ag}^+) = 10^{-0,0509} = 0,889.$$

$$a_2 = y_i C_i = 0,889 \cdot 0,01 = 0,00889 \text{ (моль/кг)}.$$

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{8,314 \cdot 291}{96500} \cdot \ln \frac{0,0755}{0,00889} = 0,0536 \text{ (В)}.$$

Эту задачу можно решить, используя средние ионные коэффициенты активности (см. таблицу 6 приложения).

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m;$$

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Для 0,1 М раствора AgNO_3 :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m = 0,734 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,0734 \text{ (моль/кг)}.$$

Для 0,01 М раствора AgNO_3 :

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} C_m = 0,897 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,00897 \text{ (моль/кг)};$$

$$E_{\text{ГЭ}} = \frac{8,314 \cdot 291}{96500} \cdot \ln \frac{0,0734}{0,00897} = 0,0527 \text{ (В)}.$$

Результаты отличаются незначительно, поэтому при наличии данных о средних ионных коэффициентах электролита можно использовать второй способ расчета как более быстрый.

8.3. Окислительно-восстановительные электроды

Окислительно-восстановительными или *редокс-электродами* называют электроды, в которых металл не принимает участия в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов, а процессы окисления и восстановления протекают между веществами, находящимися в растворе.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода описывается

уравнением Петерса:

$$E_{Ox,Red} = E_{Ox,Red}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}^{\nu}}{a_{Red}^{\nu}}, \quad (8.5)$$

где $E_{Ox,Red}$ – электродный потенциал, В;

$E_{Ox,Red}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал, В;

a_{Ox} – активность ионов в окисленной форме, моль/л;

a_{Red} – активность ионов в восстановленной форме, моль/л;

z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

ν – стехиометрические коэффициенты окислителя и восстановителя в уравнении электродной реакции.

Если в реакции участвуют ионы водорода, то они влияют на величину электродного потенциала. Например, потенциал окислительно-восстановительного электрода, на котором протекает процесс с участием ионов водорода:



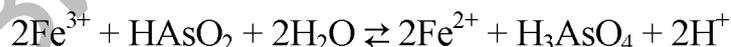
вычисляется по уравнению, в которое входит активность ионов водорода в степени соответствующего стехиометрического коэффициента:

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (8.6)$$

Примеры решения задач

Пример 8.4

Рассчитайте ЭДС и запишите схему гальванического элемента, в котором обратимо протекает реакция по уравнению:

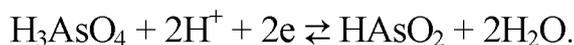
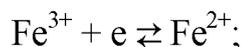


при стандартных условиях, если активности ионов, участвующих в реакциях, равны (моль/л): $a(\text{Fe}^{2+}) = 0,005$; $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,02$; $a(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,2$; $a(\text{HAsO}_2) = 0,1$; $a(\text{H}^+) = 0,01$. Стандартные электродные потенциалы равны:

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}^+ / \text{HAsO}_2, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,560 \text{ В}, \quad E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}}^{\circ} = 0,771 \text{ В}.$$

Решение

Запишем уравнения электродных реакций:



Вычислим электродные потенциалы:

$$E_{H_3AsO_4, H^+ / HAsO_2, H_2O} = E^\circ_{H_3AsO_4, H^+ / HAsO_2, H_2O} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(H_3AsO_4) \cdot a^2(H^+)}{a(HAsO_2)};$$

$$E_{H_3AsO_4, H^+ / HAsO_2, H_2O} = 0,560 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot (10^{-2})^2}{0,1} = 0,451 \text{ (В)}.$$

$$E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = E^\circ_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,02}{0,005} = 0,807 \text{ (В)}.$$

Рассчитаем ЭДС:

$$E_{ГЭ} = E_{катода} - E_{анода}; \quad E_{ГЭ} = 0,807 - 0,451 = 0,356 \text{ (В)}.$$

Схема элемента: $(-)(Pt) | H^+, H_3AsO_4, HAsO_2 || Fe^{3+}, Fe^{2+} | (Pt)(+)$.

8.4. Термодинамика электродных процессов

Электродвижущая сила окислительно-восстановительной реакции связана с другими термодинамическими параметрами и функциями.

Например, зная ЭДС, можно рассчитать изменение свободной энергии в ходе реакции:

$$\Delta G = -zFE_{ГЭ}, \quad (8.7)$$

где z – число электронов, которое отдает восстановитель окислителю;

F – число Фарадея;

$E_{ГЭ}$ – стандартная ЭДС гальванического элемента (реакции), В.

Значение ЭДС позволяет рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции по формуле:

$$\lg K = \frac{E_{ГЭ} \cdot z}{0,059}, \quad (8.8)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции.

Если известна зависимость ЭДС от температуры, можно рассчитать изменение энтропии:

$$\Delta S = -zF \left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p, \quad (8.9)$$

а также тепловой эффект химической реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta H = -zFE_{ГЭ} + zFT \left(\frac{\partial E_{ГЭ}}{\partial T} \right)_p. \quad (8.10)$$

В случае, когда потенциал электрода зависит от рН раствора, путем измерения ЭДС гальванического элемента можно определить значение водородного показателя. На этом принципе основана работа рН-метра.

В данном приборе используется стеклянный электрод, который является ионселективным электродом. Он представляет собой стеклянную трубку, на конце которой находится тонкостенный шарик из специального стекла. В стеклянной трубке размещен внутренний хлорсеребряный электрод, погруженный в 0,1 М раствор хлороводородной кислоты. Когда электрод помещают в исследуемый раствор, в поверхностном слое электродного стекла начинается происходить интенсивная адсорбция ионов водорода, которые вытесняют из стекла ионы натрия и калия. Потенциал стеклянного электрода в области значений рН 2–10 линейно зависит от концентрации водородных ионов:

$$E_{cm} = -0,059 \text{ рН}. \quad (8.11)$$

В качестве электрода сравнения используют стандартный хлорсеребряный электрод, его потенциал равен 0,222 В и не зависит от рН раствора. ЭДС рассчитываем по формуле:

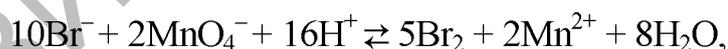
$$E_{ГЭ} = 0,222 - (-0,059 \text{ рН}) = 0,222 + 0,059 \text{ рН}. \quad (8.12)$$

Потенциометрический метод определения рН позволяет быстро и точно измерять рН мутных и окрашенных жидкостей и широко используется в научно-исследовательских и производственных лабораториях.

Примеры решения задач

Пример 8.5

Вычислите константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в стандартных условиях:



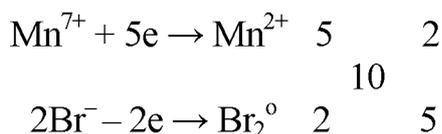
если $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\circ = 1,06 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,51 \text{ В}$.

Решение

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции связана с ЭДС реакции соотношением (8.8):

$$\lg K = \frac{E_{ГЭ}^\circ \cdot z}{0,059},$$

Согласно электронному балансу в данной реакции $z = 10$:



$$E_{\text{ЭГ}}^{\circ} = 1,51 - 1,06 = 0,49 \text{ (В)}.$$

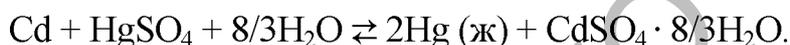
$$\lg K = \frac{0,49 \cdot 10}{0,059} = 75,42; \quad K = 10^{75,42} = 2,63 \cdot 10^{75}.$$

Пример 8.6

Рассчитайте изменение энтальпии для гальванического элемента Вестона при 293 К, если при 293 К и 298 К значения ЭДС соответственно равны 1,01830 В и 1,01807 В.

Решение

В гальваническом элементе Вестона при его работе протекает обратимая реакция:



Изменение энтальпии реакции определяем по уравнению (8.10):

$$\Delta H = -zFE_{\text{ЭГ}} + zFT \left(\frac{\partial E_{\text{ЭГ}}}{\partial T} \right)_p.$$

$$\Delta H = -2 \cdot 96500 \left(1,0183 - 293 \frac{1,01807 - 1,0183}{298 - 293} \right) = -199133 \text{ (Дж)}.$$

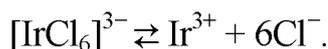
Пример 8.7

Определите константу нестойкости комплексного иона $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, если даны стандартные электродные потенциалы при 298 К для следующих процессов:

- 1) $\text{Ir}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ir}; E_1^{\circ} = 1,15 \text{ В};$
- 2) $[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ir} + 6\text{Cl}^-; E_2^{\circ} = 0,77 \text{ В}.$

Решение

Запишем реакцию диссоциации комплексного иона:



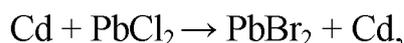
Это уравнение можно получить, если вычесть второе уравнение из первого, то же самое нужно сделать со значениями стандартных электродных потенциалов. Тогда:

$$\ln K = (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) nF/RT = (0,77 - 1,15) \cdot 3 \cdot 96500 / (8,314 \cdot 298) = -44,4.$$

$$K = 5,2 \cdot 10^{-20}.$$

Пример 8.8

ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция:



равна 0,1888 В при 298 К. Температурный коэффициент ЭДС равен:

$$\left(\frac{\partial E_{\text{ГЭ}}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

Определите тепловой эффект реакции, изменение энтропии и ЭДС при температуре 293 К.

Решение

Для решения используем формулы (8.9), (8.10):

$$\Delta S = -2 \cdot 96500 \cdot (-4,8 \cdot 10^{-4}) = 92,640 \text{ Дж/К}.$$

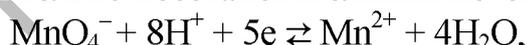
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + T\Delta S.$$

$$\Delta H = -2 \cdot 96500 \cdot 0,1888 + 298 \cdot 92,640 = 36438 + 27606 = 64044 \text{ Дж}.$$

$$E_{\text{EG}}(293 \text{ К}) = E_{\text{EG}}(298 \text{ К}) - \Delta T \left(\frac{\partial E_{\text{EG}}}{\partial T} \right)_p = 0,1888 - 5 (-4,8 \cdot 10^{-4}) = 0,1893 \text{ (В)}.$$

8.5. Задачи

1. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы:



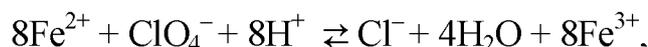
если $a(\text{MnO}_4^-) = 10^{-3}$ моль/л; $a(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л; $\text{pH} = 2$,
 $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,510 \text{ В}.$

2. Какова концентрация ионов H^+ в растворе, если электродный потенциал системы:



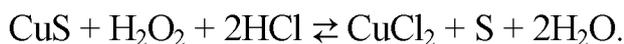
равен 1,330 В, а активности ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} соответственно равны 0,01 и 0,1 моль/л?

3. Рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительной системы:



если $\text{pH} = 3,0$, активности ионов Fe^{2+} , ClO_4^- , Cl^- , Fe^{3+} соответственно равны (моль/л): 0,01; 0,1; 1,0 и 0,1; $E_{\text{ClO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,38 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,771 \text{ В}.$

4. Рассчитайте ЭДС и изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей в стандартных условиях, используя данные таблицы 8 приложения:



5. Рассчитайте для стандартных условий константу равновесия реакции:



если $E^\circ_{\text{HBrO}, \text{H}^+ / \text{Br}^-, \text{H}_2\text{O}} = 0,760 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} = 1,510 \text{ В}$.

6. ЭДС цепи, состоящей из насыщенного каломельного электрода ($E^\circ = 0,250 \text{ В}$) и хингидронного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 298 К равна 0,544 В. Определите pH исследуемого раствора, если потенциал хингидронного электрода при 298 К равен:

$$E^\circ = 0,6990 - 0,059 \text{ pH}.$$

7. Рассчитайте ЭДС элемента



если активности ионов в растворах равны: $a(\text{Zn}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $a(\text{Cd}^{2+}) = 0,2$ моль/л. Используйте данные таблицы 8 приложения.

8. Рассчитайте потенциал редокс-элемента

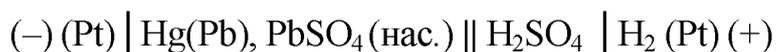


при 298 К, если $C(\text{FeCl}_2) = C(\text{FeCl}_3) = 0,01$ моль/л. Используйте данные таблицы 8 приложения.

9. Элемент составлен из 2 цинковых электродов, находящихся в растворах сульфата цинка с такими концентрациями (моль/кг): $C_1 = 0,015$; $C_2 = 1,0$. Определите ЭДС реакции при 298 К, используя данные таблиц 6 и 8 приложения. Какие процессы происходят на каждом из электродов?

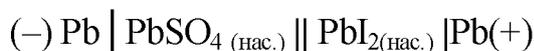
10. Составьте схему и определите ЭДС концентрационного гальванического элемента, состоящего из медных пластинок, опущенных в 0,001 М и 0,1 М растворы сульфата меди (II) соответственно, используя данные таблиц 6 и 8 приложения. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

11. Определите ЭДС для элемента:



при стандартной температуре, если стандартный потенциал амальгамного электрода равен $-0,353 \text{ В}$, $a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005$ моль/л, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, $PP(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

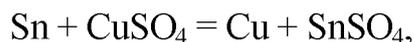
12. Вычислите ЭДС элемента:



при 298 К, если известны значения произведения растворимости веществ:

$$PP(\text{PbI}_2) = 8 \cdot 10^{-9}; PP(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

13. Рассчитайте константу равновесия реакции:



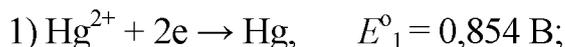
используя значения стандартных электродных потенциалов (см. таблицу 8 приложения).

14. Рассчитайте ЭДС элемента:



если $p(\text{H}_2) = 1$ атм, $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л; $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01$ моль/л, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

15. Определите константу нестойкости комплексного иона $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, если даны стандартные электродные потенциалы при 298 К для следующих процессов:



16. Вычислите произведение растворимости гидроксида железа (II), если при температуре 298 К потенциал железной пластинки, погруженной в насыщенный раствор гидроксида железа (II), равен $-0,595$ В. Используйте данные таблицы 8 приложения.

17. Произведение растворимости тиоцианата серебра (I) при 298 К равно $1,16 \cdot 10^{-12}$. Вычислите потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор данной соли (см. таблицу 8 приложения).

18. Произведение растворимости иодида свинца (II) при 298 К равно $1,1 \cdot 10^{-9}$. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в насыщенный раствор данной соли (см. таблицу 8 Приложения).

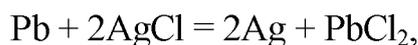
19. Гальванический элемент состоит из стандартного каломельного электрода ($E^\circ = 0,268$ В) и хингидронного электрода ($E^\circ = 0,699$ В), опущенного в раствор с $\text{pH} = 5$. Найдите ЭДС этого элемента при 298 К, если в хингидронном электроде протекает реакция:



а потенциал хингидронного электрода при 298 К равен:

$$E^\circ = 0,6990 - 0,059 \text{ pH}.$$

20. Определите изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в ходе реакции:



протекающей в гальваническом элементе при 298 К, если при 296 К ЭДС равна $0,49037$ В, а при 300 К равна $0,48963$ В.

Раздел 9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

9.1. Понятие о скорости реакции

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы.

Различают среднюю и мгновенную скорость реакции.

Средняя скорость вычисляется по формуле:

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (9.1)$$

где C_1 и C_2 – концентрации вещества, участвующего в реакции, в момент времени t_1 и t_2 соответственно.

Мгновенной скоростью гомогенной химической реакции называется бесконечно малое изменение концентрации исходного вещества или продукта реакции за бесконечно малый промежуток времени, т.е. это первая производная концентрации вещества по времени:

$$v = \pm \lim \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (9.2)$$

9.2. Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: от природы реагирующих веществ, от их концентрации, температуры, давления (для газов), от присутствия катализатора, от степени измельченности веществ (в гетерогенных реакциях) и т.д.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается *кинетическим уравнением*, которое является математическим выражением **закона действующих масс**:

скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, возведенных в некоторые степени:

$$v = kC_A^n C_B^m, \quad (9.3)$$

где v – скорость реакции, моль/(л·с);

k – константа скорости реакции;

C_A, C_B – концентрации веществ А и В, моль/л;

n, m – экспериментально определяемые показатели, их сумма называется *порядком реакции*.

Таким образом, порядок реакции определяется экспериментально и может быть нулевым, дробным или целым числом, но не более 3.

Рассмотрим подробнее реакции нулевого, первого и второго порядка.

Для реакций *нулевого порядка* скорость реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k, \quad (9.4)$$

или

$$C = C_0 - kt, \quad (9.5)$$

где C_0 – исходная концентрация реагента, моль/л;
 C – концентрация реагента в момент времени t , моль/л;
 k – константа скорости реакции, моль/(л·с).

График зависимости концентрации вещества от времени имеет вид прямой. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен константе скорости реакции.

$$k = \frac{C_0 - C}{t} \quad (9.6)$$

Важной кинетической характеристикой реакции является *период полупревращения* ($t_{1/2}$) – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается в 2 раза.

Период полупревращения для реакции нулевого порядка зависит от начальной концентрации вещества и определяется по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (9.7)$$

Для реакции *первого порядка* кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = kC. \quad (9.8)$$

Константа скорости реакции связана с концентрацией вещества соотношением:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (9.9)$$

Период полупревращения вычисляется по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9.10)$$

т.е. период полупревращения для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента.

В логарифмических координатах ($\ln C-t$) зависимость концентрации от времени будет линейной.

К реакциям первого порядка относятся процессы распада радионуклидов. Периоды полураспада некоторых радионуклидов, применяемых в медицине, приведены в таблице 9 Приложения.

Кинетическое уравнение реакции *второго* порядка с участием одного вещества или в случае равенства концентраций обоих исходных веществ имеет вид:

$$v = kC^2. \quad (9.11)$$

Константа скорости реакции связана с концентрацией вещества соотношением:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}. \quad (9.12)$$

Линейный график зависимости концентрации от времени получается в координатах $((1/C)-t)$. Период полупревращения зависит от начальной концентрации исходных веществ и равен:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (9.13)$$

Порядок реакции определяется различными методами: интегральными (методом подстановки, по периоду полупревращения, графическим методом) и дифференциальными.

Например, определить порядок реакции можно по методу Вант-Гоффа. Для этого проводят два опыта с различными начальными концентрациями C_1 и C_2 реагирующих веществ. Определяют изменение концентрации вещества ΔC_1 и ΔC_2 за промежутки времени Δt_1 и Δt_2 в каждом опыте и подставляют в уравнение:

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C_1}{\Delta t_1} - \lg \frac{\Delta C_2}{\Delta t_2}}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (9.14)$$

Если в обоих опытах промежутки времени одинаковы, $\Delta t_1 = \Delta t_2$, то формула (9.14) принимает вид:

$$n = \frac{\lg \Delta C_1 - \lg \Delta C_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (9.15)$$

Примеры решения задач

Пример 9.1

Период полураспада нуклида ^{51}Cr составляет 27,703 суток. Вычислите константу скорости распада и время, за которое распадется 90 % изотопа хрома, считая процесс распада атомов хрома реакцией первого порядка.

Решение

Вычислим константу скорости реакции распада изотопа хрома по формуле (9.10):

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{27,703} = 0,025 \text{ (сут}^{-1}\text{.)}$$

Рассчитаем время, за которое распадется 90 % изотопа хрома:

$$t = \frac{1}{0,025} \ln \frac{100}{10} = 92 \text{ (сут.)}$$

Пример 9.2

Реакция между веществами А и В является реакцией второго порядка. Через 20 минут от начала реакции прореагировало 20 % от исходного количества веществ А и В. Через какое время израсходуется 99,99 % от исходного количества веществ А и В, если их начальные концентрации одинаковы?

Решение

Запишем кинетическое уравнение реакции второго порядка при условии равенства начальных концентраций реагентов:

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

Подставим вместо концентраций соответствующие проценты:

$$C_0 = 100 \%, C = 100 \% - 20 \% = 80 \%;$$

$$k = \frac{1}{20} \cdot \frac{100 - 80}{100 \cdot 80} = \frac{20}{160000} = \frac{1}{8000} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ (л/(моль} \cdot \text{мин.))}$$

Решаем это уравнение относительно времени израсходования 99,99 % исходных веществ:

$$1,25 \cdot 10^{-4} = \frac{1}{t} \cdot \frac{100 - 0,01}{100 \cdot 0,01}; t = \frac{99,99}{1,25 \cdot 10^{-4}} = 79,992 \cdot 10^4 \text{ (мин.) или } 555,5 \text{ дней.}$$

9.3. Влияние температуры на скорость реакций

Скорость химической реакции очень сильно зависит от температуры. Скорость большинства химических реакций при увеличении температуры растет. Приблизительная зависимость скорости и константы скорости реакции от температуры определяется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**:

при увеличении температуры на каждые десять градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad (9.16)$$

или

$$k_2 = k_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (9.17)$$

где γ – температурный коэффициент реакции (коэффициент Вант-Гоффа);
 $v_1; v_2$ – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ;
 $k_1; k_2$ – константы скоростей реакции при температурах T_1 и T_2 .

Строгая зависимость константы скорости реакции k от температуры описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (9.18)$$

где A – множитель, учитывающий пространственную структуру молекул;
 E_a – энергия активации реакции, Дж/моль.

Примеры решения задач

Пример 9.3

При температуре 333 К некоторая реакция заканчивается за 30 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 3,2, рассчитайте, через какое время закончится такая реакция при температуре 383 К.

Решение

Для решения задачи воспользуемся правилом Вант-Гоффа, представляя скорость реакции, как величину, обратную времени протекания реакции, тогда:

$$\frac{1}{t_{383}} = \frac{1}{t_{333}} \cdot 3,2^{\frac{383-333}{10}}; \quad \frac{t_{333}}{t_{383}} = 3,2^5; \quad t_{383} = \frac{20}{335,544} = 0,06 \text{ (мин.)} = 3,6 \text{ сек.}$$

Пример 9.4

При 298 К продукт можно хранить 8 часов. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитайте, при какой температуре продукт можно хранить 24 часа.

Решение

Для решения задачи уравнение Вант-Гоффа следует записать в логарифмической форме:

$$\lg \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}} = \lg \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \lg \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg 2;$$

$$\lg \frac{8}{24} = \frac{T_2 - 298}{10} \cdot \lg 2; \quad T_2 = 282 \text{ К или } +9 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Пример 9.5

Изучали кинетику реакции образования кислоты путем отбора и титрования отдельных проб раствора кислоты щелочью. Результаты титрования следующие:

t , мин	0	27	60	∞
$V(\text{NaOH})$, мл	0	18,1	26,0	29,7

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

Решение

Запишем кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - x},$$

где $V_{\infty} = 29,7$ мл.

Рассчитаем k для каждого момента времени:

t , мин	0	27	60	∞
k , мин ⁻¹	—	0,0348	0,0347	—

Так как k остается постоянной, то это реакция 1 порядка.

Период полупревращения рассчитаем по формуле (9.10):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 19,9 \text{ мин.}$$

9.4. Энергия активации реакции

Энергия активации реакции (E_a) – это минимальная избыточная энергия по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы реагирующих веществ для протекания химической реакции при их столкновении.

Энергия активации – табулированная величина, которая зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации и температуры. Чем больше значение E_a , тем скорость реакции меньше и наоборот. Энергетический профиль реакции представлен на рисунке 9.1.

Линия 1 показывает изменение энергии в реакции $A + B \rightarrow AB$ без участия катализатора. Точка максимума на кривой соответствует образованию активированного комплекса $[A..B]$, в котором связи в исходных веществах частично разрушились, а между атомами веществ A и B частично образовались.

Энергию активации реакции можно определить графически, для этого следует представить уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (9.19)$$

и построить график в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$. Он имеет вид прямой с углом наклона α к оси абсцисс. Определив тангенс угла α , можно рассчитать энергию активации реакции:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}. \quad (9.20)$$

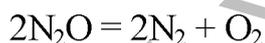
Для использования расчетного метода определения энергии активации реакции нужно знать две константы скорости реакций k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 соответственно. В этом случае используют формулу:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}. \quad (9.21)$$

Примеры решения задач

Пример 9.6

Для реакции:



константа скорости равна 6,72 л/(моль·мин) при 986 К, а при 1165 К она равна 977,0 л/(моль·мин). Найдите энергию активации реакции и константу скорости реакции при температуре 1053 К.

Решение

Найдем энергию активации реакции по формуле (9.21):

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

$$E_a = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{977}{6,72} \cdot 986 \cdot 1165}{1165 - 986} = 342117 \text{ (Дж/моль)}.$$

Энергия активации реакции не зависит от температуры, поэтому можно записать:

$$342117 = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{977}{k_{1053}} \cdot 1165 \cdot 1053}{1165 - 1053};$$

$$\frac{342117 \cdot 112}{8,314 \cdot 1165 \cdot 1053} = \ln 977 - \ln k_{1053}; \quad k_{1053} = 944,8 \text{ (л/(моль·с))}.$$

Пример 9.7

Реакция первого порядка при 343 К завершается на 40 % за 60 минут. При какой температуре реакция завершится на 80 % за 120 минут, если энергия активации реакции равна 60 кДж/моль?

Решение

Рассчитаем константы скорости реакции при температурах 343 К (k_1) и Т (k_2).

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{60} \ln \frac{100}{60} = 0,0085 \text{ (мин}^{-1}\text{)}; k_2 = \frac{1}{120} \ln \frac{100}{20} = 0,0134 \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

Учитывая уравнение Аррениуса, для двух температур можно записать:

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}.$$

Разделим одно уравнение на другое, прологарифмируем и получим:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$\ln \frac{0,0134}{0,0085} = \frac{60 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{343} - \frac{1}{T_2} \right); T_2 = 351 \text{ (К)}.$$

9.5. Катализ

Одним из факторов, благодаря которому скорость реакции увеличивается в сотни и тысячи раз, является применение катализаторов.

Катализаторы – это вещества, ускоряющие химическую реакцию, но к концу реакции остающиеся химически неизменными.

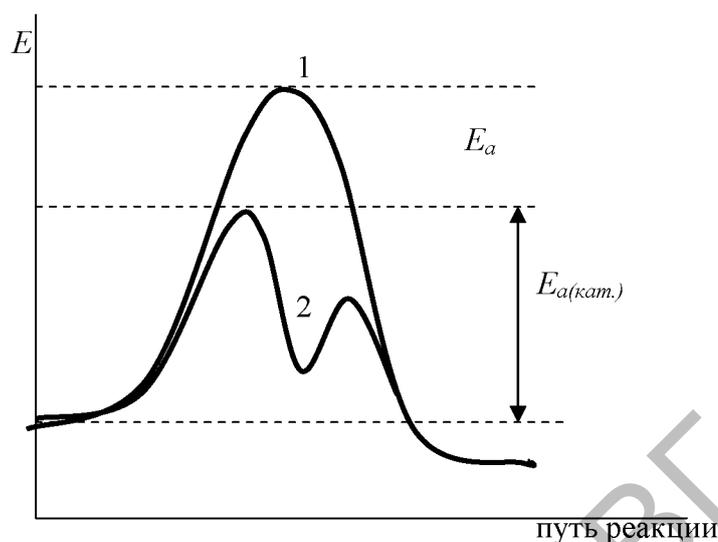
Катализ – явление ускорения реакции под действием катализаторов.

Трудно представить современное химическое, фармацевтическое, нефтегазоперерабатывающее и другие производства без применения катализаторов.

Катализ делят на *гомогенный* и *гетерогенный* в зависимости от того, в одной или разных фазах находятся реагирующие вещества и катализатор. В качестве катализаторов могут выступать в различных процессах кислоты или основания (кислотно-основной катализ), комплексные соединения, газы, металлы (платина, железо) и ряд других веществ. Существует многочисленный класс катализаторов, ускоряющих биохимические процессы. Эти катализаторы называются *ферментами* и по химической природе являются белками.

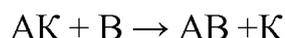
В отличие от неорганических катализаторов они ускоряют реакции значительно сильнее (некоторые – в миллионы раз), чем неорганические соединения, являются избирательными, специфичными, действуют в узком темпе-

ратурном интервале (10–50 °С), активность каждого фермента максимальна при определенном значении рН среды.



**Рисунок 9.1 - Энергетический профиль реакции:
1 – без катализатора; 2 – с участием катализатора**

Существуют различные теории, объясняющие механизм действия катализаторов. Согласно теории промежуточного соединения катализатор (К) взаимодействует с одним из исходных веществ (А) и образует соединение (АК), в котором химические связи ослаблены, это соединение далее легко вступает в реакцию с другим исходным веществом (В), образуя продукт (АВ), а катализатор выделяется в неизменном виде:



Таким образом, реакция с участием катализатора протекает по другому пути с более низкой энергией активации (рисунок 9.1).

$$\lg \frac{k_{кат.}}{k} = \frac{E_a - E_{a(кат.)}}{2,303RT},$$

где $k_{кат.}$ и $E_{a(кат.)}$ – константа скорости и энергия активации реакции с участием катализатора.

Примеры решения задач

Пример 9.8

Катализатор снижает энергию активации реакции на 20 кДж/моль. Реакция проводилась при температуре 500 К. Во сколько раз возрастет скорость данной реакции при введении катализатора?

Решение

Исходя из уравнения Аррениуса, получаем:

$$\frac{k_{кат}}{k} = \frac{e^{\frac{-E_a(кат.)}{RT}}}{e^{\frac{-E_a}{RT}}};$$

где $k_{кат.}$ и $E_a(кат.)$ – константа скорости и энергия активации реакции с участием катализатора;

k и E_a – константа скорости и энергия активации реакции без катализатора.

$$\lg \frac{k_{кат.}}{k} = \frac{20000}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 500} = 2,09; \quad \frac{k_{кат.}}{k} = 122,8.$$

Таким образом, скорость каталитической реакции в 122,8 раз выше скорости реакции без катализатора.

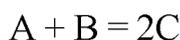
9.6. Задачи

1. В реакции второго порядка:



начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) в момент, когда концентрация вещества А будет равна 1,5 моль/л. Рассчитайте константу скорости реакции, а также скорость реакции в момент, когда концентрация вещества В будет равна 1,5 моль/л.

2. В реакции второго порядка:



начальные концентрации веществ А и В равны и составляют 1,5 моль/л. Скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), когда концентрация вещества А равна 1,0 моль/л. Рассчитайте константу скорости реакции, а также скорость реакции в момент, когда концентрация вещества В будет равна 0,2 моль/л.

3. В реакции второго порядка:



начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 1,5 моль/л и 2,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции в момент, когда концентрация вещества А равна 1,0 моль/л, меньше, чем начальная скорость?

4. Используя правило Вант-Гоффа, вычислите, при какой температуре реакция закончится через 15 минут, если при 293 К на это требуется 2 часа. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

5. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на 25 К?

6. Две реакции протекают при 298 К с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй – 2,5. Найдите отношение скоростей реакций при 348 К. При какой температуре скорость второй реакции будет в 2 раза больше скорости первой?

7. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 минут, а при 353 К – 15 минут. Определите температурный коэффициент скорости реакции.

8. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж/моль. При температуре 21 °С молоко скисает за 15 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5 °С?

9. В каком случае константа скорости реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 273 К до 283 К или при нагревании от 283 К до 293 К? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

10. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C составляет 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание изотопа ^{14}C в котором составляет 72 % от нормального. Каков возраст дерева, считая, что радиоактивный распад – реакция первого порядка?

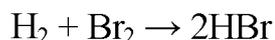
11. Реакция первого порядка при температуре 298 К завершается на 30 % за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60 % за 40 минут, если энергия активации равна 30 кДж/моль?

12. Реакция первого порядка при температуре 298 К завершается на 70 % за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50 % за то же время, если энергия активации равна 50 кДж/моль?

13. Константа скорости некоторой реакции при 293 К равна 0,055 мин $^{-1}$, а при 313 К – 0,165 мин $^{-1}$. Чему равна энергия активации данной реакции?

14. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры от 318 К до 328 К?

15. Для реакции:



константа скорости при температуре 574 К равна $8,56 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с), а при температуре 497 К она равна $3,6 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). Определите энергию активации реакции и константу скорости реакции при 473 К.

16. В необратимой реакции 1 порядка за 20 минут при 398 К степень превращения исходного вещества составила 60 %, а при 418 К такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости при указанных температурах и энергию активации данной реакции.

17. Для реакции щелочного гидролиза уксусноэтилового эфира константа скорости равна 2,307 л/(моль·мин) при 282,6 К, а при 318,1 К она равна 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации реакции и константу скорости при температуре 343 К.

18. В ферментативной реакции через 1 час после ее начала осталось 48 г субстрата, а через 3 часа – 27 г. Определите начальную концентрацию суб-

страта, считая, что реакция имеет первый порядок.

19. Катализатор снижает энергию активации реакции на 50 кДж/моль. Реакция проводилась при температуре 500 К. Во сколько раз уменьшится время протекания данной реакции при введении катализатора?

20. Разложение перекиси водорода в водном растворе подчиняется уравнению кинетики первого порядка. Константа скорости реакции равна $0,05081 \text{ мин}^{-1}$. Определите время, за которое распадется 50 и 99,9 % перекиси водорода.

21. В течение часа распаду подверглась 1/6 часть некоторого радиоактивного элемента. Определите период его полураспада. Сколько времени потребуется, чтобы осталось 0,0001 % элемента?

22. Концентрация атомов трития в воздухе составляет $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период полураспада трития составляет 12 лет. Через сколько лет распадется 99,9 % трития?

23. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полупревращений уменьшился с 51 с до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

24. В некоторой реакции целого порядка:

$$nA = B$$

концентрация исходного вещества 1,5 моль/л была достигнута за 5,0 минут при начальной концентрации 3,0 моль/л и за 6,25 минут при начальной концентрации 6,0 моль/л. Определите порядок реакции.

25. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости $0,125 \text{ лет}^{-1}$. Чему станет равна концентрация 0,01 М раствора гормона через месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.

26. Фотохимический распад циклогексана протекает по уравнению реакции первого порядка. При температуре 300 К за 50 минут распалось 50 % циклогексана, а при температуре 400 К 50 % циклогексана распалось за 5 минут. Вычислите энергию активации данного процесса.

27. Скорость выведения препарата арбидол-лэпс из организма описывается кинетическим уравнением реакции 1 порядка. Время выведения 50 % лекарства составляет 19 часов. Как часто надо принимать препарат (таблетка содержит 0,1 г безводного вещества), чтобы количество его в организме поддерживалось на уровне не ниже 0,075 г?

28. Для определения объема эритроцитарной массы используют препарат человеческих эритроцитов, меченных радионуклидом хром-51, который имеет период полураспада 27,703 суток. Через какое время с момента ввода препарата в организме останется 1/10 часть введенного изотопа хрома?

29. Период полураспада радия составляет 1590 лет. Сколько времени потребуется, чтобы активность радиевого препарата составила 10 % от первоначальной?

Раздел 10. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. АДСОРБЦИЯ

10.1. Дисперсные системы. Классификация

Дисперсные системы – это гетерогенные системы с высокоразвитой поверхностью раздела фаз.

Одно вещество называется дисперсионной средой (ДС), оно играет роль растворителя. Другое вещество, распределенное (диспергированное) в дисперсионной среде, называется дисперсной фазой (ДФ).

Дисперсные системы классифицируются по различным признакам.

Основными признаками дисперсных систем, которые определяют их свойства, являются гетерогенность (многофазность) и дисперсность (раздробленность).

По агрегатному состоянию фаз двухфазные дисперсные системы могут быть нескольких типов (таблица 10.1).

Таблица 10.1 - Двухфазные дисперсные системы

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
	Т	Ж	Г
Т	Т – Т сплавы металлов	Т – Ж суспензии	Т – Г дым, пыль
Ж	Ж – Т жемчуг	Ж – Ж эмульсии	Ж – Г туман, аэрозоль
Г	Г – Т порошки	Г – Ж пены	–

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы дисперсные системы условно делят на грубодисперсные (размер частиц $r \geq 10^{-5}$ м), микродисперсные (размер частиц $10^{-5} \leq r \leq 10^{-7}$ м), ультрамикродисперсные (размер частиц $10^{-7} \leq r \leq 10^{-9}$ м). Ультрамикродисперсные системы называют также *нанодисперсными*. Химия нанодисперсных систем активно развивается в последние десятилетия.

Если размер частиц дисперсной фазы меньше 1 нм, то такие системы являются истинными молекулярными или ионными растворами.

По характеру взаимодействия частиц ДФ и ДС системы делятся на *лиофильные* и *лиофобные*.

Лиофильные системы характеризуются тем, что образуются самопроизвольно, термодинамически устойчивы, между частицами ДФ и ДС наблюдается сильное взаимодействие (водные растворы белков).

Лиофобные системы самопроизвольно не образуются, термодинамически неустойчивы, для их существования необходим стабилизатор, взаимодействие между частицами ДС и ДФ слабое (коллоидные растворы, суспензии, эмульсии и т.д.).

По типу взаимодействия частиц ДФ выделяют свобододисперсные сис-

темы и связнодисперсные системы.

В свободнодисперсных системах частицы слабо взаимодействуют между собой. Такие системы обладают подвижностью (текучестью). К ним относят эмульсии, суспензии. В связнодисперсных системах частицы ДФ связаны между собой в пространственную структуру (сетку). Примерами таких систем являются гели, студни.

10.2. Поверхностные явления. Адсорбция

Все дисперсные системы обладают большой межфазной поверхностью, величина которой зависит от степени дисперсности ДФ, поэтому первостепенное значение для дисперсных систем приобретают поверхностные явления.

Поверхностные явления – это физико-химические явления, которые протекают в гетерогенных системах на поверхности раздела фаз.

На границе раздела фаз молекулы (атомы, ионы) всегда обладают избыточной энергией, по сравнению с энергией молекул (атомов, ионов), находящихся в объеме фазы. Эта энергия называется *поверхностной энергией Гиббса* (G_s).

$$G_s = \sigma S, \quad (10.1)$$

где S – площадь поверхности раздела фаз, м^2 ;

σ – *поверхностное натяжение*, или удельная поверхностная энергия Гиббса (энергия, которая приходится на единицу межфазной поверхности), Дж/м^2 ; Н/м .

Поверхностное натяжение можно также характеризовать как силу, которая стягивает поверхность жидкости и не дает ей растекаться. Чем сильнее взаимодействие между молекулами жидкости, тем больше поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей зависит:

- от природы вещества; у полярных жидкостей поверхностное натяжение больше, чем у неполярных;

- от температуры: с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Любая дисперсная система стремится к уменьшению поверхностной энергии. Этого можно достигнуть:

- уменьшением общей поверхности системы, в частности: приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферической формы, при которой поверхность капли (пузырька) минимальна, или *коалесценцией* – слиянием капель в эмульсиях (или газовых пузырьков в пенах) при их непосредственном контакте;

- уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз путем *адсорбции* каких-либо веществ.

Граница раздела фаз в дисперсных системах характеризуется общей и *удельной поверхностью*, которые связаны со степенью дисперсности частиц ДФ.

Удельная поверхность – это отношение общей поверхности дисперсной фазы к ее объему ($S_{уд}, м^{-1}$) или массе ($S_{уд}, м^2/кг$).

Удельную поверхность рассчитывают в зависимости от формы частиц:

- для частиц кубической формы:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{6}{l}, \quad (10.2)$$

где S – площадь поверхности частиц, $м^2$;

l – длина ребра куба, $м$;

- для частиц сферической формы:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi \cdot r^2}{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}, \quad (10.3)$$

где r – радиус частиц, $м$.

Одним из наиболее распространенных поверхностных явлений является адсорбция.

Адсорбцией называется самопроизвольное увеличение концентрации вещества на поверхности раздела фаз. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбция.

Вещество, которое адсорбируется, называют *адсорбат* (или *адсорбтив*), вещество, которое адсорбирует на своей поверхности адсорбат, называют *адсорбент*.

В зависимости от структуры адсорбата различают молекулярную, ионную адсорбцию, а также ионный обмен.

По типу взаимодействия частиц адсорбента и адсорбата адсорбция может быть физической, обусловленной ван-дер-ваальсовыми силами, и химической (хемосорбция) – в случае образования прочных химических связей между частицами адсорбента и адсорбата.

Адсорбция различается также по агрегатному состоянию адсорбента и адсорбтива: адсорбция газа (пара), жидкости или растворенного вещества на твердом или жидком адсорбенте (абсолютная адсорбция, a), адсорбция растворенного вещества или газа на границе раздела жидкость-газ (избыточная адсорбция Γ).

Абсолютная адсорбция (a) вычисляется по формулам:

$$a = \frac{n}{S}, \text{ или } a = \frac{n}{m}, \quad (10.4)$$

где n – химическое количество адсорбата, моль;

S – площадь поверхности адсорбента, $м^2$;

m – масса адсорбента, $кг$.

Избыточная адсорбция (Γ), или адсорбция по Гиббсу, – это избыток хи-

мического количества вещества в поверхностном слое по сравнению с химическим количеством вещества в объеме фазы, отнесенное к единице поверхности раздела фаз:

$$\Gamma = \frac{n_{\text{нов.}} - n_{\text{об.}}}{S}. \quad (10.5)$$

Понятие избыточной адсорбции часто используют для количественной характеристики адсорбции растворенных веществ на границе раздела фаз «жидкость – газ», например, на границе раздела фаз «вода – воздух».

Взаимосвязь между избыточной адсорбцией растворенного вещества из очень разбавленного раствора на поверхности жидкости и поверхностным натяжением раствора описывается **уравнением изотермы адсорбции Гиббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (10.6)$$

где C – концентрация растворенного вещества, моль/л;
 Γ – избыточная адсорбция, моль/м².

Величина $(-\frac{d\sigma}{dC})$ при $C \rightarrow 0$ называется *поверхностной активностью* (g):

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (10.7)$$

Поверхностную активность можно определить экспериментально.

Для этого строят график зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации растворенного вещества (изотерма поверхностного натяжения) и в точке K , соответствующей концентрации ПАВ, равной 0, проводят касательную к графику (рисунок 10.1).

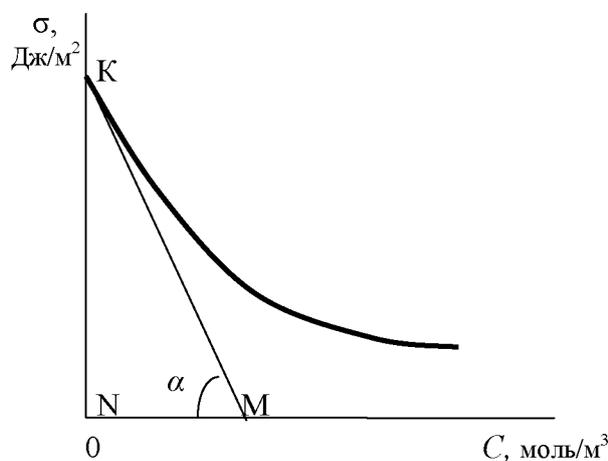


Рисунок 10.1 - Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ПАВ

Значение поверхностной активности ПАВ вычисляют, как тангенс угла α наклона касательной к оси абсцисс; он равен отношению численных значений отрезков NK и NM: $\operatorname{tg} \alpha = [NK]/[NM]$.

Для приближенных расчетов можно принять, что:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (10.8)$$

Тогда формулу (10.4) можно записать в виде:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \right), \quad (10.9)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение растворителя и раствора, Дж/м²; C_1 и C_2 – концентрации вещества в объеме раствора и в поверхностном слое раствора соответственно, моль/м³.

Если растворенное вещество уменьшает поверхностное натяжение, то адсорбция считается положительной, растворенное вещество накапливается в поверхностном слое. В таком случае оно называется *поверхностно-активным веществом* (ПАВ). Для водных растворов это, например, жирные кислоты. Если растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение, то адсорбция считается отрицательной и растворенное вещество накапливается в объеме раствора. Такое вещество называется *поверхностно-инактивным веществом* (ПИВ). К ПИВ относятся неорганические соли, щелочи, кислоты, алифатические спирты. Если растворенное вещество не влияет на поверхностное натяжение раствора, оно называется *поверхностно-неактивным* (ПНВ), например сахара.

ПАВ – это вещества, молекулы которых имеют дифильное строение (полярную и неполярную части), например жирные кислоты, для которых применимо **правило Дюкло–Траубе**:

поверхностная активность поверхностно-активных веществ одного гомологического ряда при удлинении углеводородной цепи на группу –CH₂– увеличивается в 3,2 (3–3,5) раза.

Это правило соблюдается для низших гомологов (до C₈) и для разбавленных растворов.

В ряде случаев биологическая активность (например наркотическое действие, бактерицидность и др.) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности в соответствии с правилом Дюкло–Траубе.

Поверхностное натяжение плазмы крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях; наиболее резкое его изменение наблюдается при анафилактическом шоке. Поверхностное натяжение плазмы крови понижается при онкологических заболеваниях. С возрастом у животных поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Примеры решения задач

Пример 10.1

Определить суммарную поверхность частиц серы, если дробление 1 г серы получили частицы:

а) кубической формы с длиной ребра 10^{-5} см;

б) сферической формы с диаметром $2 \cdot 10^{-6}$ см.

Плотность серы равна 2,07 г/мл.

Решение

а) Удельную поверхность частиц кубической формы рассчитаем по формуле (10.2):

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{6}{l},$$

где S – площадь поверхности частиц, l – длина ребра куба, равная 10^{-5} см.

$$S_{уд} = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

1 г серы занимает объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{2,07} = 0,4831 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Найдем суммарную поверхность частиц:

$$S = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ (см}^2\text{)} = 29 \text{ м}^2.$$

б) Для частиц сферической формы используем формулу (10.3):

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = 3 \cdot 10^6 \text{ (см}^2\text{)}.$$

Учитывая объем серы, находим общую поверхность всех частиц:

$$S = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,4831 = 1,45 \cdot 10^6 \text{ (см}^2\text{)} = 145 \text{ м}^2.$$

Пример 10.2

Определите число частиц, образующихся при дроблении 0,2 мл ртути на правильные кубики с длиной ребра $8 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность ртути равна 13,546 г/мл.

Решение

Найдем массу 0,2 мл ртути:

$$m(\text{Hg}) = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ (г)}.$$

Определим объем одной частицы:

$$V = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ (см}^3\text{)}.$$

Масса одной частицы будет равна:

$$m = 5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ (г)}.$$

Найдем число частиц:

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}.$$

Пример 10.3

Активная площадь поверхности 1 г активированного угля составляет 1000 м^2 . Рассчитайте массу угля, необходимую для поглощения брома количеством 0,1 моль, если для адсорбции 1 мг брома необходимо 0,5 г угля. Какая площадь угля будет занята молекулами брома?

Решение

Найдем массу 0,1 моль брома:

$$m(\text{Br}_2) = n \cdot M(\text{Br}_2) = 0,1 \cdot 160 = 16 \text{ (г)}.$$

Найдем массу угля, необходимую для адсорбции 16 г брома:

$$\begin{array}{l} 10^{-3} \text{ г брома} - 0,5 \text{ г угля} \\ 16 \text{ г брома} - x \text{ г угля.} \end{array}$$

$$m(\text{угля}) = 16 \cdot 0,5 \cdot 10^3 = 8 \text{ (кг)}.$$

$$S(\text{угля}) = 8000 \cdot 1000 = 8 \cdot 10^6 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Пример 10.4

Определите поверхностную адсорбцию, используя уравнение Гиббса, при 283 К для раствора, содержащего в 1 литре 50 мг пеларгоновой кислоты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$. Поверхностное натяжение воды при данной температуре равно $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, а исследуемого раствора – $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Решение

Для решения используем уравнение Гиббса в виде:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \right).$$

Найдем концентрацию кислоты:

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{0,05}{158 \cdot 1} = 3,165 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Вычислим поверхностную адсорбцию, учитывая, что в воде $C_l = 0$:

$$\Gamma = -\frac{3,165 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 283} \left(\frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,29 \cdot 10^{-3}}{3,165 \cdot 10^{-4}} \right) = 7,35 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^2\text{)}.$$

Так как $\Gamma > 0$, то адсорбция положительная и пеларгоновая кислота накапливается в поверхностном слое, т.е. является поверхностно-активным веществом.

Пример 10.5

Вычислите величину поверхностного натяжения водного раствора энантовой кислоты с концентрацией 0,001 М при 293 К, если водный раствор капроновой кислоты с такой же концентрацией имеет поверхностное натяжение $71,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Поверхностное натяжение воды при 293 К равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Коэффициент Траубе равен 3,2.

Решение

Для решения задачи подставим формулу (10.8) в формулу (10.7):

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{c \rightarrow 0} \approx -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}.$$

Вычислим поверхностную активность для 0,001 М раствора энантовой кислоты, для этого ее молярную концентрацию выразим в [моль/м³]:

$$g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}) = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{71,2 \cdot 10^{-3} - 72,75 \cdot 10^{-3}}{0,001 \cdot 10^3 - 0} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м/моль}.$$

Согласно правилу Дюкло–Траубе:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2;$$

$$g(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}) = g(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}) \cdot 3,2; \quad g(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}) = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{м/моль}.$$

Вычислим поверхностное натяжение для 0,001 М раствора энантовой кислоты:

$$4,96 \cdot 10^{-3} = -\frac{\sigma - 72,75 \cdot 10^{-3}}{0,001 \cdot 10^3 - 0};$$

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 67,79 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

10.3. Теории адсорбции

Существует несколько теорий, описывающих адсорбцию. Кратко рассмотрим наиболее известные.

1. По **теории Ленгмюра**, на поверхности адсорбента имеются активные центры, на которых происходит адсорбция. Каждый активный центр может независимо от другого активного центра связывать только одну молекулу вещества.

В результате образуется мономолекулярный слой, который при полном насыщении характеризуется *предельной адсорбцией* a_{∞} (рисунок 10.2). Теорию Ленгмюра можно использовать для описания адсорбции растворенных веществ, чаще всего, ПАВ, а также газов (или пара) на поверхности жидкостей или твердых адсорбентов.

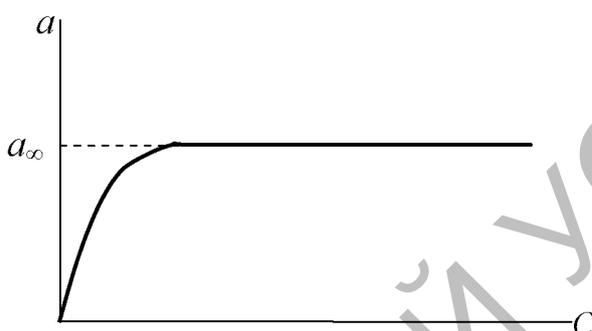


Рисунок 10.2 – Изотерма мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру

Уравнение Ленгмюра имеет вид

- для адсорбции растворенного вещества:

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (10.10)$$

где a – адсорбция по Ленгмюру, моль/м²;

a_{∞} – предельная адсорбция по Ленгмюру, моль/м²;

C – равновесная концентрация растворенного вещества, моль/м³;

K – константа адсорбционного равновесия, м³/моль;

- для адсорбции газа:

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (10.11)$$

где p – равновесное парциальное давление адсорбируемого газа (пара), Па.

Уравнение (10.7) можно представить в линейной форме:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C} \quad (10.12)$$

Для определения величины предельной адсорбции a_{∞} нужно построить

график в координатах $\frac{1}{a} - \frac{1}{C}$. График представляет собой прямую, образующую угол α с осью абсцисс, а на оси ординат отсекает отрезок, равный $\frac{1}{a_{\infty}}$ (рисунок 10.3):

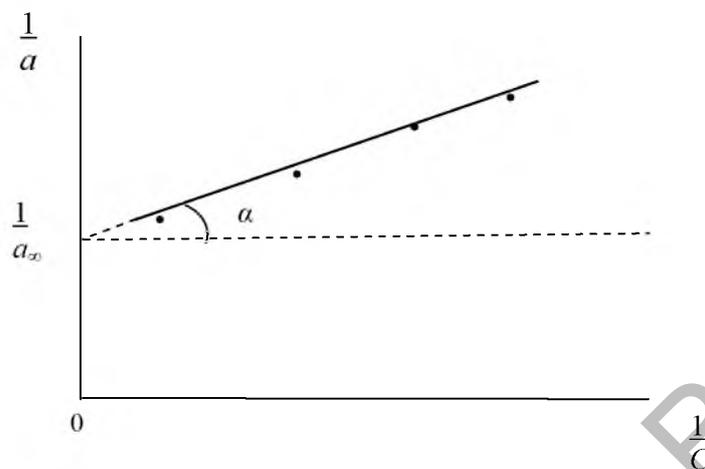


Рисунок 10.3 – Графическое определение констант в уравнении Ленгмюра

Определив значение предельной адсорбции a_{∞} , можно рассчитать площадь (S_0) и длину (δ) молекулы ПАВ в монослое:

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty} N_A}; \quad (10.13)$$

$$\delta = \frac{a_{\infty} M}{\rho}, \quad (10.14)$$

где N_A – число Авогадро;
 M и ρ – молярная масса и плотность вещества.

2. Согласно теории полимолекулярной адсорбции М. Поляни, адсорбция вызвана чисто физическими силами. Предполагается, что поверхность адсорбента однородна, т.е. нет активных центров; адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем, чем размеры молекулы адсорбата, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

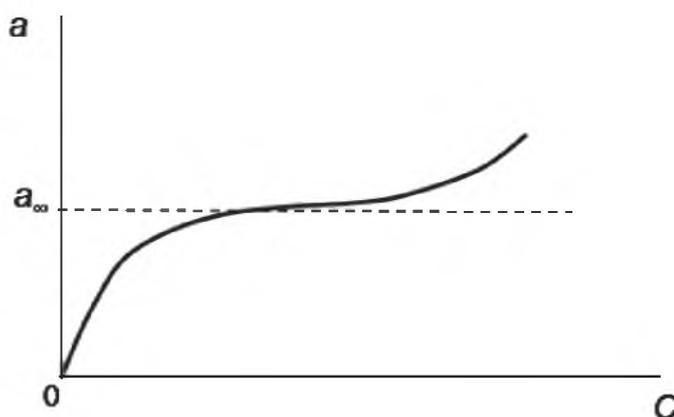


Рисунок 10.4 – Изотерма полимолекулярной адсорбции по Поляни

Эта теория позволяет описывать физическую адсорбцию на пористых адсорбентах и объяснить S-образную форму изотермы адсорбции (рисунок 10.4).

Теории Ленгмюра и Поляни в значительной степени упрощают истинную картину адсорбции, так как поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры также не являются абсолютно независимыми друг от друга.

3. Немецкий физико-химик **Г. Фрейндлих** показал, что при постоянной температуре удельная адсорбция пропорциональна равновесному давлению газа или равновесной концентрации вещества, адсорбируемого из раствора, в степени, которая всегда меньше единицы.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$a = KC^{1/n}, \quad (10.15)$$

где $1/n$ – эмпирический коэффициент;

a – величина удельной адсорбции, моль/кг.

Удельная адсорбция вычисляется по формуле:

$$a = x/m, \quad (10.16)$$

где x – количество адсорбата (моль);

m – масса адсорбента (кг).

В логарифмической форме уравнение (10.12) имеет вид:

$$\lg a = \lg K + (1/n) \lg C. \quad (10.17)$$

Для того чтобы определить постоянные K и n в уравнении Фрейндлиха, строят график в координатах: $(\lg a) - (\lg C)$. Для этого необходимо определить значение адсорбции при разных концентрациях адсорбируемого вещества. Тогда на оси ординат отрезок, отсекаемый прямой, равен $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$ (рисунок 10.5).

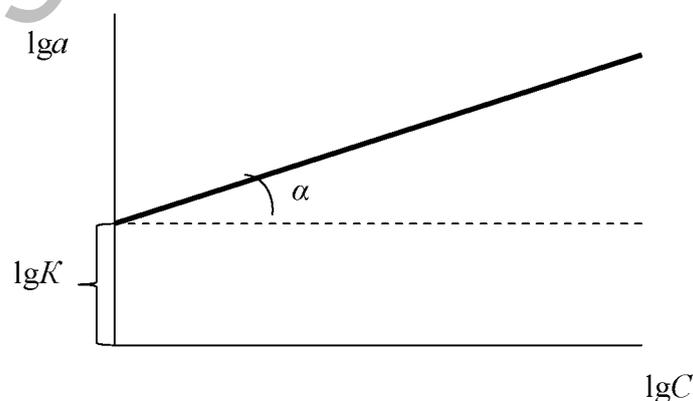


Рисунок 10.5 - Графическое определение констант в уравнении Фрейндлиха

4. Согласно *теории БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера)*, которая описывает адсорбцию газов на твердых адсорбентах:

- на поверхности адсорбента имеется определенное число активных центров;
- взаимодействием адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают;
- каждая молекула первого слоя может стать активным центром для адсорбции образования последующих слоев;
- предполагается, что во втором и последующих слоях все молекулы имеют такую же сумму статистических состояний, как и жидкости.

Уравнение адсорбции БЭТ имеет вид:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty K} + \frac{K-1}{a_\infty K} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (10.18)$$

где p – давление пара (газа) адсорбата;

p_s – давление насыщенного пара (газа) адсорбата при данной температуре;

a – абсолютная адсорбция, моль/м²;

a_∞ – предельная адсорбция в мономолекулярном слое адсорбента, моль/м²;

K – константа в уравнении БЭТ.

При малых значениях давления пара (газа) адсорбата, когда $p \ll p_s$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра.

По этим данным строят график в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} - p/p_s$ (рисунок 10.6).

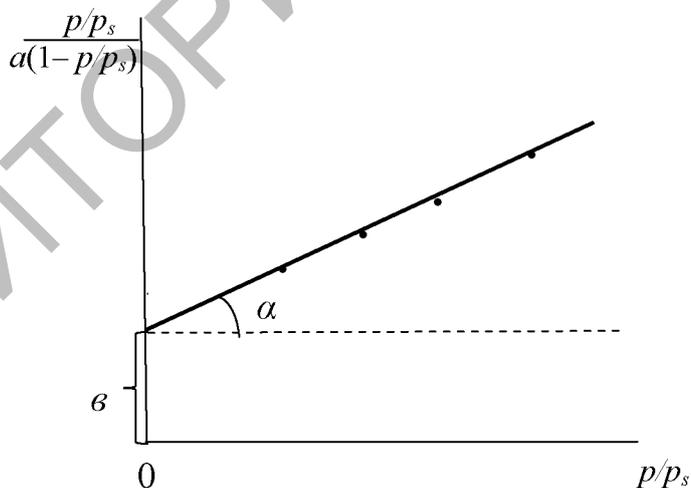


Рисунок 10.6 - Графическое определение констант в уравнении БЭТ

График имеет вид прямой, которая образует угол α с осью абсцисс и отсекает на оси ординат отрезок v :

$$v = \frac{1}{a_\infty K}; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{K-1}{a_\infty K}. \quad (10.19)$$

Находим из данных уравнений a_{∞} . Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по уравнению:

$$S_{y\partial} = a_{\infty} N_A S_0, \quad (10.20)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой.

Метод БЭТ позволяет вычислять площадь поверхности пористых адсорбентов с высокой точностью.

Примеры решения задач

Пример 10.6

Вычислите равновесную концентрацию масляной кислоты, если 1,0 г угля адсорбирует 2,2 моль кислоты. Константы в уравнении Фрейндлиха имеют значения: $K = 2,8$; $n = 2,45$.

Решение

Уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$a = KC^{1/n}.$$

Определим адсорбцию по формуле (10.14):

$$a = 2,2/1 = 2,2 \text{ (моль/г)}.$$

В логарифмической форме уравнение будет иметь вид:

$$\lg a = \lg K + (1/n)\lg C.$$

Подставив все известные переменные, найдем концентрацию:

$$\lg 2,2 = \lg 2,8 + (1/2,45)\lg C; \quad C = 10^{-0,257} = 0,553 \text{ моль/л}.$$

Пример 10.7

Изучали адсорбцию уксусной кислоты из водного раствора углем при 298 К и получили следующие данные:

C , моль/л	0,018	0,031	0,062	0,268	0,471	0,882	2,79
$a \cdot 10^3$, моль/г	0,467	0,624	1,11	1,55	2,04	2,48	3,76

Определите константы K и n в уравнении Фрейндлиха.

Решение

Уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg a = \lg K + (1/n)\lg C.$$

Представим данные в логарифмической форме:

$\lg C$	-1,75	-1,5	-1,21	-0,57	-0,33	0,06	0,45
$\lg a$	-3,33	-3,2	-2,95	-2,81	-2,7	-2,6	-2,43

Построим график в координатах $(-\lg a) - (-\lg C)$ (рисунок 10.7).

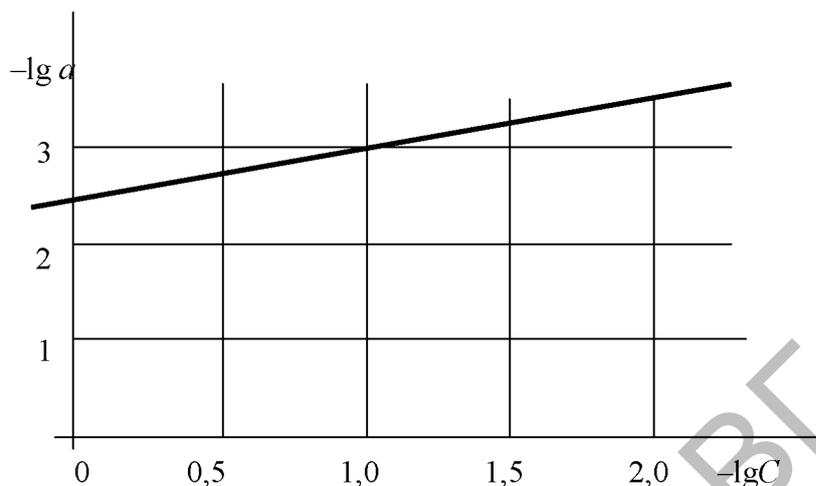


Рисунок 10.7 - Изотерма адсорбции уксусной кислоты на угле

По графику находим, что прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный $-2,4$, значит:

$$\lg K = -2,4; \quad K = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $0,4$, значит:

$$1/n = 0,4; \quad n = 2,5.$$

Пример 10.8

Адсорбция криптона на катализаторе при температуре $77,5$ К и давлении $13,22$ Па составляет $1,27 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, а при давлении $49,13$ Па равна $1,76 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Определите адсорбционную емкость катализатора (м³/кг) при данной температуре, считая, что адсорбция описывается уравнением Ленгмюра.

Решение

Подставим данные в уравнение Ленгмюра и получим для двух давлений два уравнения:

$$1,27 \cdot 10^{-3} = a_{\infty} \frac{13,22}{K + 13,22}; \quad 1,76 \cdot 10^{-3} = a_{\infty} \frac{49,13}{K + 49,13}$$

Разделим второе уравнение на первое:

$$\frac{1,76 \cdot 10^{-3}}{1,27 \cdot 10^{-3}} = \frac{49,13(K + 13,22)}{13,22(K + 49,13)}; \quad K = 8,11.$$

Подставляем значение K в первое уравнение и находим адсорбционную емкость a_{∞} :

$$a_{\infty} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Пример 10.9

Получены данные об адсорбции уксусной кислоты на активированном угле при разных концентрациях кислоты:

C , ммоль/л	0,02	0,025	0,033	0,05	0,10	0,20
A , г/кг	0,86	0,96	1,08	1,25	1,45	1,60

Используя уравнение Лэнгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя в кг/кг и моль/кг.

Решение

Уравнение Лэнгмюра в линейной форме имеет вид:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}$$

Рассчитаем $\frac{1}{a}$ и $\frac{1}{C}$ и результаты занесем в таблицу:

$\frac{1}{C}$, л/ммоль	50	40	30	20	10	5
$\frac{1}{a}$, кг/г	1,16	1,04	0,92	0,80	0,69	0,63

График в координатах $\frac{1}{a} - \frac{1}{C}$ представляет собой прямую (рисунок 10.8).

На оси ординат прямая отсекает отрезок $\frac{1}{a_{\infty}} = 0,57$ (кг/г).

Отсюда: $a_{\infty} = 1,75$ г/кг. Это и есть емкость мономолекулярного слоя.

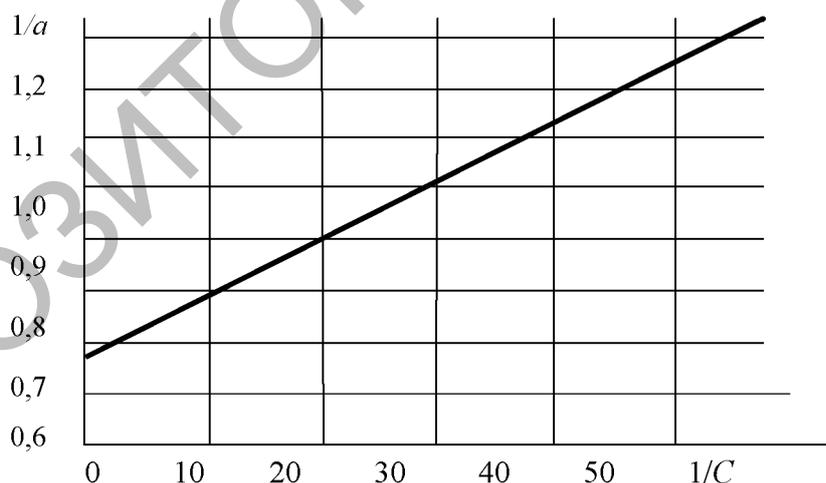


Рисунок 10.8 – Изотерма адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

Пример 10.10

Изучали адсорбцию азота на оксиде титана при температуре 75 К и получили следующие данные:

$p \cdot 10^2$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
a , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Постройте график, соответствующий линейному уравнению БЭТ. Найдите константы a_∞ и C . Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если давление насыщенного пара азота при данной температуре p_s составляет $78,3 \cdot 10^3$ Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота S_0 , равна $0,16 \text{ нм}^2$.

Решение

Уравнение БЭТ в линейной форме имеет вид:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty C} + \frac{K-1}{A_\infty K} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Рассчитаем значения p/p_s и $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$ и занесем в таблицу:

p/p_s	0,08	0,15	0,22	0,28	0,35
$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$	0,23	0,42	0,60	0,76	0,94

По этим данным строим график в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} - p/p_s$ (рисунок 10.6).

График имеет вид прямой, которая отсекает на оси ординат отрезок b :

$$b = \frac{1}{a_\infty K} = 0,03;$$

и образует угол α с осью абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{K-1}{a_\infty K} = 2,6.$$

Находим из данных уравнений: $A_\infty = 38,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, $C = 86,6$.

Удельную поверхность адсорбента рассчитаем по уравнению (10.20):

$$S_{y\partial} = a_\infty \cdot N_A \cdot S_0 = 38,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 37,08 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

10.4. Задачи

1. Вычислите суммарную поверхность 2 г платины, раздробленной на кубики с длиной ребра 10^{-6} см. Плотность платины равна $21,4 \text{ г/см}^3$.
2. Вычислите суммарную поверхность 1 г золота, раздробленного на кубики с длиной ребра $5 \cdot 10^{-7}$ см. Плотность золота равна $19,3 \text{ г/см}^3$.
3. Золь ртути состоит из частиц сферической формы диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна поверхность частиц, образующихся из 0,5 мл ртути? Чему равно

общее число частиц в золе при дроблении 1 г ртути? Плотность ртути равна 13,546 г/мл.

4. Во сколько раз возрастет суммарная площадь поверхности частиц в результате дробления кубика серебра с длиной ребра 0,5 см до частиц кубической формы с длиной ребра $5 \cdot 10^{-6}$ см? Плотность серебра равна $10,5 \text{ г/см}^3$.

5. Поверхностное натяжение водного раствора ацетона с концентрацией 0,002 моль/л при 293 К равно $72,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Вычислите поверхностное натяжение водного раствора бутанона той же концентрации, если поверхностное натяжение воды при той же температуре составляет $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

6. Поверхностное натяжение водного раствора этанола с концентрацией 0,002 моль/л равно $71,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ при 293 К, а поверхностное натяжение воды при той же температуре составляет $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Вычислите поверхностное натяжение водного раствора бутанола с такой же концентрацией при 293 К.

7. Определите поверхностную адсорбцию (кмоль/м^2) для 20 % раствора серной кислоты при 291 К, если поверхностное натяжение этого раствора равно $75,2 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$, а воды – $73,05 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$. Плотность 20 % раствора серной кислоты равна 1,143 г/мл.

8. Определите константы в уравнении адсорбции Фрейндлиха графическим методом, используя экспериментальные данные:

C , моль/л	0,018	0,031	0,062	0,126
a , моль/г	0,467	0,624	0,801	1,11

9. Определите поверхностную адсорбцию (кмоль/м^2) для водного раствора фенола при 293 К на основании значений поверхностного натяжения раствора при двух разных концентрациях:

C (фенола), моль/л	0,0156	0,0625
σ , н/м	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$43,3 \cdot 10^{-3}$

10. При изучении адсорбции уксусной кислоты на древесном угле из водных растворов объемом 200 мл были получены следующие результаты:

m (угля), г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
C_0 , ммоль/л	503,0	252,2	126,0	62,8	31,4	15,7
C , ммоль/л	434,0	202,0	89,9	34,7	11,3	–

Покажите, что адсорбцию можно описать уравнением Фрейндлиха. Найдите константы для этого уравнения.

11. Получены данные об адсорбции уксусной кислоты на активированном угле при разных температурах. Используя уравнение Лэнгмюра, определите емкость мономолекулярного слоя в г/кг и моль/кг:

I	C , ммоль/л	0,045	0,112	0,225	0,338	0,450	0,563
	a , г/кг	0,82	1,16	1,35	1,51	1,64	1,77
II	C , ммоль/л	0,56	0,89	1,2	1,67	2,1	2,6
	a , г/кг	1,24	1,42	1,52	1,74	1,69	2,00
III	C , ммоль/л	0,003	0,005	0,009	0,011	0,015	0,022
	a , г/кг	0,5	0,74	1,30	1,54	1,76	2,20

12. Определите константы в уравнении Фрейндлиха, используя следующие данные об адсорбции углекислого газа на активированном угле при температуре 293 К:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	1,00	4,48	10,00	14,00	25,00	45,20
a , г/кг	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7

13. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота ($T = 77$ К, $S_0 = 0,16$ нм²).

Объем адсорбированного азота приведен к нормальным условиям.

p/p_s	0,035	0,060	0,132	0,168	0,240
a , моль/кг	0,259	0,287	0,343	0,362	0,400

14. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола ($S_0 = 0,49$ нм²).

Объем адсорбированного азота приведен к нормальным условиям.

p/p_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44
a , моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525

Раздел 11. ХРОМАТОГРАФИЯ

11.1. Понятие о хроматографии.

Классификация хроматографических методов анализа

Хроматография (от греч. *chroma* – цвет) – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на различном распределении молекул или ионов подвижной фазы (адсорбтива) на поверхности или в объеме неподвижной фазы (адсорбента).

Хроматография – это совокупность многократно повторяющихся процессов адсорбции и десорбции, механизмы которых могут быть разнообразными, поэтому хроматографию подразделяют на адсорбционную, ионообменную, осадочную, распределительную, аффинную, а также гель-фильтрацию.

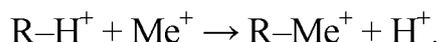
Хроматографические методы классифицируют также и по другим параметрам:

- по агрегатному состоянию фаз (газовая, жидкостная, газожидкостная);
- по технике выполнения (колоночная, капиллярная, тонкослойная, бумажная);
- по способу перемещения разделяемой смеси вдоль слоя сорбента (фронтальная, элюэнтная, вытеснительная).

11.2. Ионообменная хроматография

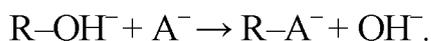
Ионообменная хроматография основана на способности подвижных ионов адсорбента обмениваться на ионы анализируемого раствора. В качестве адсорбентов используют специальные высокомолекулярные вещества, которые способны обмениваться с адсорбтивом катионами (катиониты) или анионами (аниониты).

Например, если использовать H^+ -катионит, то процесс можно описать уравнением:



Катионы металла Me^+ , входящие в состав адсорбтива, замещают ионы водорода катионита, которые переходят в подвижную фазу и в ходе процесса покидают колонку. Затем концентрацию водородных ионов можно определить, например, методом алкалометрии.

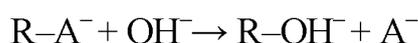
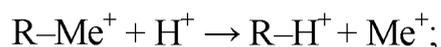
Если использовать OH^- -анионит, то процесс ионного обмена можно описать уравнением:



Анионы, входящие в состав адсорбтива, замещают гидроксид-ионы анионита, которые переходят в подвижную фазу и в ходе процесса покидают колонку. Затем концентрацию гидроксид-ионов можно определить, например, ацидиметрией.

Каждый ионит характеризуется динамической емкостью и полной емкостью. *Динамическая емкость* определяется в результате пропускания через ионит определенного объема раствора, содержащего ион, способный к обмену с ионитом. *Полная емкость* определяется после полного насыщения ионита ионами из раствора после установления равновесия. Единицы измерения емкости (ммоль/г) или (моль/кг).

После завершения ионного обмена и разделения ионов иониты можно регенерировать – снова перевести их в исходное состояние путем промывания концентрированным раствором кислоты или щелочи:



Регенерация позволяет многократно использовать ионообменники.

Ионообменную хроматографию применяют для анализа смесей и очистки веществ от примесей.

Примеры решения задач

Пример 11.1

В 150 мл раствора серной кислоты ($C_n = 11$ моль/л) ввели 3 г сильноосновного анионита в OH^- -форме. После установления равновесия отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора KOH ($C_n = 0,05$ моль/л). Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

Решение

Определим концентрацию серной кислоты, которая осталась после адсорбции:

$$C_n(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = C_n(KOH) \cdot V(KOH);$$

$$x \cdot 50 = 22 \cdot 0,05; \quad x = 0,022 \text{ (моль/л).}$$

Найдем концентрацию и количество адсорбированной серной кислоты:

$$C_n(H_2SO_4) = 0,11 - 0,022 = 0,088 \text{ (моль/л).}$$

$$n(H_2SO_4) = C \cdot V = 0,088 \cdot 0,15 = 0,0132 \text{ (моль).}$$

Полная обменная емкость анионита равна:

$$C \text{ (анионита)} = 0,0132/0,003 = 4,2 \text{ (моль/кг).}$$

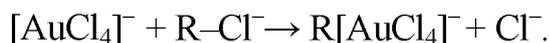
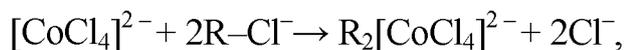
Пример 11.2

Полная обменная емкость анионита в Cl^- -форме равна 4,2 моль/кг. Рассчитайте предельно возможные массы кобальта (II) и золота (III), которые мо-

жет адсорбировать из раствора хлороводородной кислоты 1 кг анионита, если указанные элементы находятся в растворе в виде комплексных анионов $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{AuCl}_4]^-$.

Решение

Запишем реакции ионного обмена:



Количества комплексных ионов, которые могут быть адсорбированы анионитом, согласно уравнениям равны:

$$n([\text{CoCl}_4]^{2-}) = (1/2) n([\text{AnCl}^-]) = 2,1 \text{ моль};$$

$$n([\text{AuCl}_4]^-) = n([\text{AnCl}^-]) = 4,2 \text{ моль}.$$

Рассчитаем массы ионов:

$$m(\text{Co}^{2+}) = 59 \cdot 2,1 = 123,9 \text{ (г)}; \quad m(\text{Au}^{3+}) = 197 \cdot 4,2 = 827,4 \text{ (г)}.$$

Пример 11.3

К 100 мл 0,1 н раствора соляной кислоты добавили 5 г катионита в Na^+ -форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 н. Определите статистическую обменную емкость для ионов водорода.

Решение

Определяем количество ионов водорода, которые адсорбировались катионитом:

$$n = \frac{(0,1 - 0,015)100}{1000} = 0,0085 \text{ моль} = 8,5 \text{ ммоль}.$$

Статистическая обменная емкость равна:

$$K = \frac{8,5}{5} = 1,7 \text{ ммоль/г}.$$

Пример 11.4

Для определения динамической емкости катионита через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н раствора ионов кальция. При определении кальция в элюате (в растворе, выходящем из колонки) в порциях по 50 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить динамическую емкость катионита по кальцию.

Решение

Рассчитаем количество кальция, поглощенное каждой порцией элюата:

1. $(0,050 - 0,003) \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,00235$ (моль);
2. $(0,050 - 0,008) \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,00210$ (моль);
3. $(0,050 - 0,015) \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,00175$ (моль);
4. $(0,050 - 0,025) \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,00125$ (моль);
5. $(0,050 - 0,040) \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,00050$ (моль);
6. 0 моль;
7. 0 моль.

Всего поглощено: $(2,35 + 2,10 + 1,75 + 0,50) \cdot 10^{-3} = 7,95$ (ммоль).

Отсюда динамическая емкость катионита равна:

$$K = \frac{7,95}{5} = 1,59 \text{ (ммоль/г)}.$$

11.3. Хроматограмма и количественный анализ смесей

Хроматографический анализ широко применяется для количественного анализа смесей веществ. Очень часто для решения различных аналитических задач используется *элюентный* метод, в котором используется элюент (растворитель) или газ-носитель.

При работе по этому методу в колонку вводят порцию смеси, содержащей исследуемые компоненты, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем (элюэнт). В результате компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент будет занимать нижнюю часть. При дальнейшем промывании колонки в газе или в растворе, выходящем из колонки, сначала появляется менее сорбирующийся компонент, затем идет чистый растворитель, далее выходит компонент, который сорбируется более сильно.

Результатом хроматографического анализа является хроматограмма. *Элюентная хроматограмма* представляет собой графическую зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени или объема подвижной фазы (ось абсцисс) в виде последовательных пиков разделяемых компонентов. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, это составляет основу количественного определения.

Типичная хроматограмма приведена на рисунке 11.1.

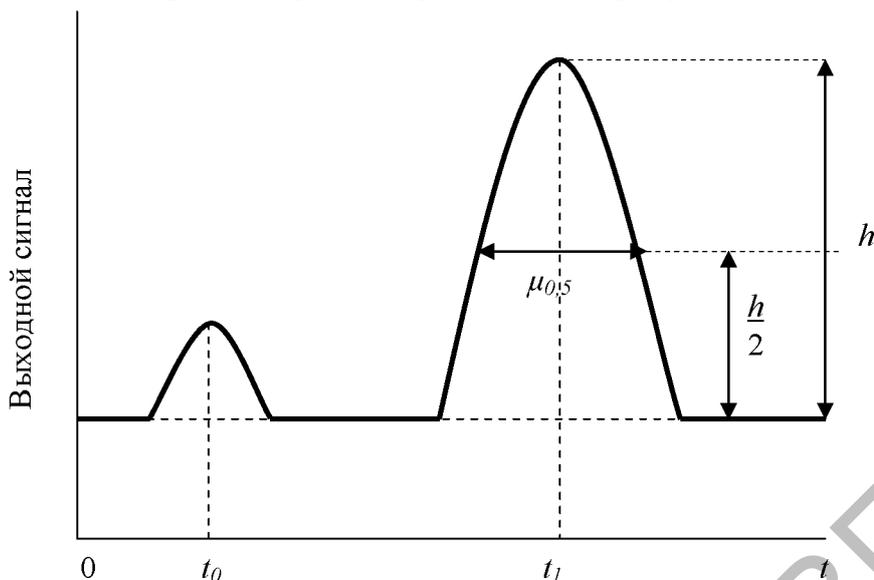


Рисунок 11.1 – Хроматограмма смеси двух веществ

На рисунке точка 0 соответствует моменту ввода анализируемой пробы в хроматографическую колонку. Если вещество не адсорбируется, то оно выходит из колонки через время t_0 . Время t_1 соответствует максимуму пика с высотой h и называется *временем удерживания* вещества.

Значение времени удерживания не зависит от количества вещества, но зависит от его природы.

Хроматограмма, полученная в результате анализа вещества или смеси веществ, позволяет определить как качественный, так и количественный состав исследуемого образца.

Качественной характеристикой определяемых веществ является время удерживания и другие характеристики.

Площади пиков, или их высота h , дают количественную оценку компонентов анализируемой смеси. Площадь пика вычисляется как произведение ширины пика, измеренное на половине его высоты ($\mu_{0,5}$), и высоты пика h (формула 11.2).

Для количественного анализа хроматограмм используют несколько методов, наиболее часто применяются метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта.

В *методе внутренней нормализации* предполагается, что пики всех компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей равна 100 %. Для вычислений используются формулы:

$$w_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} \cdot 100\%; \quad (11.1)$$

$$S_i = h \cdot \mu_{0,5}, \quad (11.2)$$

где w_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %;

S_i – площадь пика i -го компонента, мм²;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к i -му компоненту;

h – высота пика, мм;

$\mu_{0,5}$ – ширина пика на половине его высоты, мм.

В методе внутреннего стандарта используют вещество-стандарт, и расчеты проводят по формуле:

$$w_i = \frac{S_i k_i}{S_{cm} \cdot k_{cm}} \cdot R \cdot 100\%, \quad (11.3)$$

где $S_{ст}$ – площадь пика вещества – внутреннего стандарта, мм²;

$k_{ст}$ – поправочный коэффициент;

R – отношение масс внутреннего стандарта и анализируемой пробы.

При необходимости поправочные коэффициенты можно рассчитать по формуле:

$$k_i = \frac{C_i}{C_{cm}} \cdot \frac{S_{cm}}{S_i}. \quad (11.4)$$

Следует отметить, что в настоящее время хроматографические методы, особенно высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография (ГХ), являются ведущими в количественном анализе многих лекарственных средств.

Пример 11.5

В результате хроматографического анализа смеси спиртов получены следующие результаты: высота пиков метанола, этанола и пропанола равна соответственно 37, 184 и 17 мм. Ширина этих пиков на половине высоты равна 2,8, 10,2, и 2,4 мм соответственно. Рассчитайте содержание компонентов в смеси (%).

Решение

Найдем площади пиков компонентов по формуле (11.2):

$$S_{пика} = h \cdot \mu_{0,5};$$

$$S_{пика} (\text{метанола}) = 37 \cdot 2,8 = 103,6 \text{ (мм}^2\text{)};$$

$$S_{пика} (\text{этанола}) = 184 \cdot 10,2 = 1876,8 \text{ (мм}^2\text{)};$$

$$S_{пика} (\text{пропанола}) = 17 \cdot 2,4 = 40,8 \text{ (мм}^2\text{)}.$$

Процентное содержание компонентов рассчитываем по формуле (11.1):

$$w_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum_i S_i \cdot k_i} \cdot 100\%;$$

$$w (\text{метанола}) = \frac{103,6}{2021,2} \cdot 100 = 5,1(\%);$$

$$w (\text{этанола}) = \frac{1876,8}{2021,2} \cdot 100 = 92,9(\%);$$

$$w (\text{пропанола}) = \frac{40,8}{2021,2} \cdot 100 = 2,0(\%).$$

Пример 11.6

Определите массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным в ходе хроматографического анализа:

Компонент	пропан	бутан	пентан	циклогексан
$S, \text{мм}^2$	165	220	132	45
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение

Расчеты проводим по методу внутренней нормализации:

$$w_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} \cdot 100\%.$$

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum S_i k_i = 165 \cdot 0,68 + 220 \cdot 0,68 + 132 \cdot 0,69 + 45 \cdot 0,85 = 391,13 (\text{мм}^2).$$

Тогда массовые доли (%) компонентов смеси равны:

$$w (\text{пропана}) = \frac{165 \cdot 0,68}{391,13} \cdot 100 = 28,7(\%);$$

$$w (\text{бутана}) = \frac{220 \cdot 0,68}{391,13} \cdot 100 = 38,25(\%);$$

$$w (\text{пентана}) = \frac{132 \cdot 0,69}{391,13} \cdot 100 = 23,3(\%);$$

$$w (\text{циклогексана}) = \frac{45 \cdot 0,85}{391,13} \cdot 100 = 9,8(\%).$$

Пример 11.7

Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить процент непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято толуола, г	12,7500
Внесено этилбензола, г	1,2530
S (толуола), мм ²	307,00
k (толуола)	1,01
S (этилбензола), мм ²	352,00
k (этилбензола)	1,02

Решение

Используем метод внутреннего стандарта, применяя формулу (11.3):

$$w_i = \frac{S_i k_i}{S_{cm} k_{cm}} \cdot R \cdot 100\%.$$

Рассчитаем R как отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы:

$$R = 1,2530 / 12,7500 = 0,0983.$$

Тогда масса толуола, оставшегося после процесса нитрования равна:

$$w(\text{толуола}) = \frac{307 \cdot 1,01}{352 \cdot 1,02} \cdot 0,0983 \cdot 100 = 8,49 (\%).$$

Пример 11.8

Хроматографический анализ пропилбензола, изопропилбензола и толуола установил площади пиков этих соединений равными соответственно: 118; 254; 198 мм². Затем были введены стандартные смеси с концентрацией веществ 1 мг/л. Полученные пики имели площади для пропилбензола, изопропилбензола и толуола 123; 134 и 130 мм² соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять толуол.

Решение

Найдем поправочные коэффициенты k_i для пропилбензола и изопропилбензола по формуле (1.4):

$$k_i = \frac{C_i \cdot S_{cm}}{C_{cm} \cdot S_i}.$$

$$k(\text{пропилбензола}) = \frac{1 \cdot 130}{1 \cdot 123} = 1,057; \quad k(\text{изопропилбензола}) = \frac{1 \cdot 130}{1 \cdot 134} = 0,97.$$

Проведем расчет содержания компонентов по формуле (11.1):

$$w_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i S_i k_i} \cdot 100\%.$$

В результате вычислений получим, что массовые доли пропилбензола, изопропилбензола, толуола равны 22, 43, 35 % соответственно.

Пример 11.9

При анализе сточных вод были обнаружены диметиламин, бензиламин и бензиловый спирт. Площадь их пиков на хроматограмме составила 180, 261 и 203 мм² соответственно. В смесь заранее был добавлен этиламин в качестве вещества-стандарта с концентрацией 5 мг/л. Площадь пика этиламина составила 214 мм². Рассчитать концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что k_i будет равен 1,09; 1,18 и 0,98 соответственно.

Решение

Рассчитаем скорректированные площади пиков с учетом k_i :

$$S(\text{диметиламина}) = 1,09 \cdot 180 = 196,2 \text{ (мм}^2\text{)};$$

$$S(\text{бензиламина}) = 1,18 \cdot 261 = 308,0 \text{ (мм}^2\text{)};$$

$$S(\text{бенз. спирта}) = 0,98 \cdot 203 = 198,9 \text{ (мм}^2\text{)}.$$

Учитывая соотношение:

$$\frac{C_{см.}}{C_x} = \frac{S_{см.}}{S_x},$$

получаем:

$$C_x = \frac{C_{см.} \cdot S_x}{S_{см.}}$$

Подставляя значения в уравнение, рассчитаем концентрации компонентов:

$$C(\text{диметиламина}) = \frac{5 \cdot 196,2}{214} = 4,6 \text{ (мг/л)};$$

$$C(\text{бензиламина}) = \frac{5 \cdot 308,0}{214} = 7,2 \text{ (мг/л)};$$

$$C(\text{бенз. спирта}) = \frac{5 \cdot 198,9}{214} = 4,7 \text{ (мг/л)}.$$

11.4. Задачи

1. В 1 л 0,15 н раствора NaOH ввели 10 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H⁺-форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора. На титрование 10 мл такого раствора потребовалось 5,7 мл 0,125 н раствора HCl. Определите полную обменную емкость катионита.

2. Через колонку с анионитом в OH⁻-форме пропустили 100 мл раствора хлорида калия. На титрование 10 мл раствора, прошедшего через колонку, за-

трачено 3,2 мл 0,115 н раствора HCl. Рассчитайте массу хлорида калия в исходном растворе.

3. В 150 мл 0,15 М раствора серной кислоты ввели 3 г сильноосновного анионита в OH⁻-форме. Через некоторое время отобрали 25 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 11,2 мл 0,05 М раствора гидроксида калия. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

4. Рассчитайте количество сульфокатионита в H⁺-форме и анионита в OH⁻-форме, необходимое для очистки 1000 м³ природной воды, содержащей 0,025 г/л NaCl, 0,04 г/л MgSO₄ и 0,10 г/л Ca(HCO₃)₂. Полная обменная емкость катионита составляет 4,2 моль/кг, анионита – 3,5 моль/кг.

5. Определите объем морской воды, который можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая емкость каждого ионита равна 3,5 моль/кг. Массовые доли солей в морской воде составляют (%): NaCl – 2,75; MgCl₂ – 0,37; MgSO₄ – 0,25.

6. Сколько грамм никеля останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н раствора соли никеля, если полная динамическая емкость катионита равна 1,4 моль/кг?

7. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора соли меди. Выходящие порции раствора по 50 мл титровали иодометрически. Первые две порции ионов меди не содержали. На титрование последующих порций было израсходовано (мл): 5,0; 12,0; 17,6; 20,0; 26,2; 30,5; 39,2; 39,22 раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 н. Рассчитайте динамическую емкость катионита.

8. Для определения обменной емкости эспатита, который находится в Ca²⁺-форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н соляной кислотой. На титрование израсходовали 15,7 мл кислоты. Определите обменную емкость эспатита.

9. Рассчитайте степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н раствора нитрата меди (II) пермутитом, если на титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 % соляной кислоты, было израсходовано при иодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н раствора тиосульфата натрия.

10. В результате анализа на хроматограмме обнаружены пики о-ксилола, 1-этил-2-метилбензола, 1-изопропил-3-метилбензола, кумола. Высота пиков равна соответственно 130; 250, 28 и 54 мм. Ширина пиков на половине высоты 2,4; 5,8; 2,7 и 4,4 мм соответственно. Рассчитайте процентное содержание компонентов в смеси.

11. При анализе сточных вод были обнаружены диметиламин, бензиламин и бензиловый спирт. Площадь их пиков на хроматограмме составила 180; 261 и 203 мм² соответственно. В смесь заранее был добавлен этиламин в качестве вещества-стандарта с концентрацией 5 мг/л. Площадь пика этиламина составила 214 мм². Рассчитайте концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что k_i будет равен 1,09; 1,18 и 0,98 соответственно.

12. С помощью хроматографического анализа смеси гексана, бензола и циклогексана было установлено, что площади пиков этих соединений равны 274; 112 и 328 мм² соответственно. Затем были введены стандартные смеси с концентрацией веществ 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 72; 74 и 66 мм² для гексана, бензола и циклогексана соответственно. Рассчитайте процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять бензол.

13. Хроматографический анализ показал, что в смеси содержится толуол, стирол и кумол с площадями пиков 151; 219 и 91 мм² соответственно. Затем были введены стандартные смеси с концентрацией толуола 2 мг/л, стирола и кумола – 3 мг/л, а также бензола – 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 63; 94; 88 и 37 мм² для толуола, стирола, кумола и бензола соответственно. Рассчитайте процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять бензол.

14. При анализе смеси газов были обнаружены 2-метилпентан, метиламин, 2-метилбутан и пропан. Площадь их пиков на хроматограмме составила 132; 84; 219 и 114 мм² соответственно. В смесь был добавлен гексан в качестве вещества-стандарта с концентрацией 10 мг/л. Площадь пика гексана составила 126 мм². Рассчитайте концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что для выше перечисленных компонентов k_i будет равен 1,13; 1,26; 1,32 и 1,48 соответственно.

15. К 10 мл анализируемой смеси было добавлено вещество-стандарт н-бутанол в количестве 1 мл с концентрацией 20 мг/л. На хроматограмме полученной смеси были обнаружены пики изопропанола, н-бутанола, изопентанола, пропилацетата и метилметакрилата, имеющих площадь 92; 48; 15; 22 и 34 мм² соответственно. Поправочный коэффициент k_i равен 0,87; 1,04; 1,17 и 1,22 для изопропанола, изопентанола, пропилацетата и метилметакрилата соответственно. Найдите концентрацию компонентов в смеси.

16. Были введены стандартные смеси 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана с концентрацией 10; 15; 20; 10 и 5 мг/л. Получены пики площадью соответственно 105; 144; 197; 99 и 50 мм². Далее в анализируемую смесь был введен гептан в качестве стандарта в количестве 115 мкмоль. На хроматограмме были обнаружены пики с площадями 218; 33; 20; 116 и 47 мм² для 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана соответственно. Найти количество компонентов смеси.

17. При анализе воздуха на предмет содержания полиароматических соединений 1000 дм³ воздуха было пропущено через 1 л абсорбера (степень поглощения 82 %), который, в свою очередь, был пропущен через картридж с адсорбентом (степень извлечения 94 %) и далее десорбирован с поверхности адсорбента 10 мл пентана. К полученному раствору был добавлен 1 мл стандартного раствора нафталина (вещество-стандарт) с концентрацией 10 мг/л. На хроматограмме обнаружены пики 1,4-дигидрона-фталина, индола, аценафтена, фенантрена, антрацена, нафталина, флуорантена и бензофенантрена с площадями 13; 18; 54; 162; 178; 7; 102 и 42 мм². Определить концентрацию полиароматических соединений в воздухе, если k_i для обнаруженных соединений равны 1,01; 1,17; 1,28; 1,34; 1,32; 1,0; 1,46 и 1,58 соответственно.

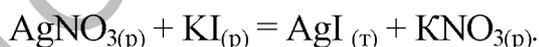
Раздел 12. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

12.1. Строение мицеллы

Коллоидные растворы – это двухфазные, термодинамически неустойчивые системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, частицы которой имеют степень дисперсности 10^{-7} – 10^{-9} м и находятся в дисперсионной среде во взвешенном состоянии.

Наименьшей частицей коллоидного раствора является *мицелла*, которая имеет сложную структуру. В центре мицеллы находится *агрегат*, который представляет собой совокупность большого числа частиц (молекул или ионов) малорастворимого вещества. Агрегат электронейтрален. На его поверхности идет избирательная адсорбция ионов вещества, которое взято в избытке и называется *стабилизатором*, причем согласно **правилу Панета–Фаянса** сначала адсорбируются те ионы стабилизатора, которые входят в состав агрегата (*потенциалопределяющие ионы*), а затем – ионы противоположного знака (*противоионы*). Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют *ядро*. Ядро вместе с той частью противоионов, которые прочно адсорбировались на ядре, образуют *гранулу*. Ядро и гранула имеют заряд, одинаковый по знаку с зарядом потенциалопределяющих ионов. Часть противоионов, не вошедших в гранулу, образуют диффузионный слой противоионов, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы. Гранула вместе с диффузионным слоем противоионов образует мицеллу. Мицелла электронейтральна.

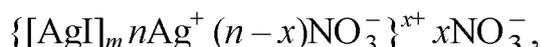
Рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра (I), который получается в результате реакции обмена между очень разбавленными растворами нитрата серебра (I) и иодида калия:



В результате реакции образуется практически нерастворимое в воде вещество AgI, который образует агрегат. Если в избытке взят нитрат серебра (I), то он является стабилизатором и источником потенциалопределяющих ионов и противоионов:



Формула мицеллы золя иодида серебра (I), полученного в условиях избытка AgNO_3 , имеет вид:



где $[\text{AgI}]_m$ – агрегат (образован малорастворимым иодидом серебра (I));

$n\text{Ag}^+$ – потенциалопределяющие ионы;

$[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+$ – ядро мицеллы;

$(n-x)\text{NO}_3^-$ – адсорбционный слой противоионов;

$\{[AgI]_m nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}$ – гранула;
 xNO_3^- – диффузионный слой противоионов.

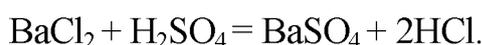
Примеры решения задач

Пример 12.1

Гидрозо́ль сульфата бария получили смешиванием 50 мл 0,001 н раствора серной кислоты и 30 мл 0,0015 н раствора хлорида бария. Напишите формулу мицеллы данного золя.

Решение

Гидрозо́ль образуется в ходе реакции:



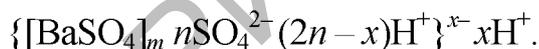
Определяем вещество, взятое в избытке:

$$n(H_2SO_4) = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,001 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль};$$

$$n(BaCl_2) = 30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0015 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Так как серная кислота взята в избытке, то она будет стабилизатором и источником потенциалопределяющих ионов (SO_4^{2-}) и противоионов (H^+).

Формула мицеллы имеет вид:



Составные части мицеллы:

$[BaSO_4]_m$ – агрегат;

$[BaSO_4]_m nSO_4^{2-}$ – ядро;

$\{[BaSO_4]_m nSO_4^{2-} (2n-x)H^+\}^{x-}$ – гранула;

nSO_4^{2-} – потенциалопределяющие ионы;

$(2n-x)H^+$ – адсорбционный слой противоионов;

xH^+ – диффузионный слой противоионов.

12.2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы обладают свойствами, которые характерны для истинных растворов: броуновское движение частиц, диффузия, осмос, а также свойствами, присущими только гетерогенным системам, в частности, седиментацией.

Молекулярно-кинетические свойства, перечисленные выше, выражены у коллоидных растворов в гораздо меньшей степени, чем у истинных, это связано с относительно большим размером частиц.

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации вещества во всем объеме раствора.

Диффузия частиц описывается **законом Фика**, согласно которому **скорость диффузии вещества прямо пропорциональна площади поперечного сечения, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации**:

$$I = \frac{dm}{Sdt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (12.1)$$

где I – поток диффузии, кг / (м²·с);

dm – масса вещества, кг;

dt – интервал времени, с;

S – площадь поперечного сечения, м²;

D – коэффициент диффузии, м²/с;

dC/dx – градиент концентрации вещества, моль/м³.

Коэффициент диффузии можно рассматривать как массу вещества, прошедшего за единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равной единице.

Коэффициент диффузии D можно рассчитать по **уравнению Эйнштейна**:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (12.2)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

η – вязкость раствора, Па·с;

r – радиус частиц, м.

Средний сдвиг частицы вычисляется по **уравнению Эйнштейна–Смолуховского**:

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}, \quad (12.3)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с;

t – время, с.

Осмотическое давление в коллоидных растворах (π) также мало. Оно рассчитывается по формуле, аналогичной формуле Вант-Гоффа (6.3):

$$\pi = CkT, \quad (12.4)$$

где C – частичная концентрация раствора (число частиц в единице объема раствора), част/м³;

k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Если известны размеры частиц и их форма принимается за сферическую, то уравнение (12.1) можно преобразовать в следующую формулу:

$$\pi = \frac{3}{4\pi r^3} \cdot \frac{m}{V\rho} kT, \quad (12.5)$$

где r – средний радиус частиц, м;

m – масса вещества дисперсной фазы, кг;

ρ – плотность вещества дисперсной фазы, кг/м³;

V – объем раствора, м³.

Измеряя осмотическое давление, можно рассчитать радиус частиц.

Примеры решения задач

Пример 12.2

Определить коэффициент диффузии D и средний сдвиг Δx частицы гидрозоля Fe(OH)₃ за 10 с при 293 К, если радиус частицы равен 50 нм, а вязкость среды – $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Решение

Определяем коэффициент диффузии по уравнению (12.2):

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

Средний сдвиг частицы вычисляем по уравнению Эйнштейна–Смолуховского (12.3):

$$\Delta x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ (м)} = 9,26 \text{ мкм}.$$

Пример 12.3

Определите осмотическое давление гидрозоля золота ($w = 20$ %) с диаметром частиц, равным $6 \cdot 10^{-9}$ м, и плотностью $19,63 \cdot 10^3$ кг/м³, $T = 293$ К.

Решение

Используем формулу (12.5), принимая во внимание, что в 1 кг раствора содержится 0,2 кг коллоидных частиц:

$$\pi = \frac{3 \cdot 0,2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot (6 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 19,63 \cdot 10^3 \cdot 1} = 45,6 \text{ (Па)}.$$

12.3. Оптические свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы обладают определенными оптическими свойствами, связанными с размерами коллоидных частиц (10^{-7} – 10^{-9} м).

При пропускании луча света через коллоидный раствор на темном фоне наблюдается светящийся конус рассеянного света (конус Тиндаля). Это явление обусловлено рассеянием света в коллоидном растворе и называется *опалесценцией*.

Интенсивность рассеянного света описывается **уравнением Рэля**, которое применимо только для сферических частиц с размером не более 0,1 мкм:

$$I = I_0 \left[K_p \frac{CV^2}{\lambda^4 L^2} (1 + \cos^2 \alpha) \right], \quad (12.6)$$

где I_0 и I – интенсивности падающего и рассеянного света, Вт/м²;

K_p – константа Рэля;

C – концентрация частиц (число частиц в 1 м³), част/м;

V – объем частицы, м³;

L – расстояние от рассеивающего объекта до точки наблюдения, м;

α – угол рассеивания света;

λ – длины световой волны, м.

Константа Рэля рассчитывается по формуле:

$$K_p = 24\pi^3 \left[\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right]^2, \quad (12.7)$$

где n_1, n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Для видимой части спектра светорассеяние наблюдается только для частиц с размерами 20–40 нм.

Мутность дисперсной системы (t) определяется как отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности падающего:

$$t = \frac{I}{I_0} = K_p \frac{\varphi \cdot V_{\text{част.}}}{\lambda^4}, \quad (12.8)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы;

$V_{\text{част.}}$ – объем одной частицы, м³.

Интенсивность рассеивания света зависит от размеров частиц.

Экспериментально установлено, что максимальная мутность среды связана с размером частиц и длиной волны света соотношением:

$$t_{\text{max}} = \frac{0,9\lambda}{2r(n_1 - n_2)}. \quad (12.9)$$

Примеры решения задач

Пример 12.4

Вычислите мутность дисперсной системы при длине волны, равной 628 нм, если радиус частиц составляет $2,5 \cdot 10^{-8}$ м, объемная доля дисперсной фазы равна 0,2 %; показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды равны: 1,58 и 1,62 соответственно.

Решение

Мутность дисперсионной системы определим по формуле (12.8):

$$t = K_p \frac{\varphi \cdot V_{\text{част.}}}{\lambda^4}.$$

Рассчитаем коэффициент Рэлея K_p :

$$K_p = 24\pi^3 \left[\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right]^2. \quad K_p = 24 \cdot 3,14^3 \left[\frac{2,62 - 2,34}{2,62 \cdot 2 + 2,34} \right]^2 = 1,04.$$

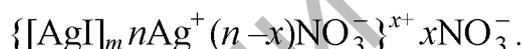
Тогда мутность дисперсной системы равна:

$$t = 1,04 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-8})^3}{3 \cdot (6,28 \cdot 10^{-7})^4} = 0,087 \text{ (м}^{-1}\text{)}.$$

12.4. Электрические свойства коллоидных растворов

Коллоидная частица (*мицелла*) имеет сложную структуру (см. 12.1).

Формула мицеллы золя иодида серебра (I), полученного в условиях избытка AgNO_3 , имеет вид:



На поверхности гранулы возникает частичный заряд за счет адсорбции потенциалопределяющих ионов Ag^+ и противоионов NO_3^- . Вследствие этих процессов на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Скачок потенциала на поверхности ядра называется *электротермодинамическим потенциалом* (φ).

Скачок потенциала на поверхности гранулы называется *электрокинетическим потенциалом* или ζ - потенциалом (*дзета-потенциалом*). Электрокинетический потенциал – часть электротермодинамического.

Благодаря наличию электрокинетического потенциала, все коллоидные частицы имеют одинаковый заряд, что препятствует их слипанию (агрегации).

Коллоидная частица (гранула) в рассматриваемом случае имеет положительный заряд, поэтому при пропускании электрического тока через коллоидный раствор гранулы будут двигаться к катоду.

Явление перемещения заряженных частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды к электроду под действием внешнего электрического поля называется *электрофорезом*.

Противоионы (NO_3^-) заряжены отрицательно и при пропускании электрического тока через коллоидный раствор будут перемещаться вместе с молекулами ДС к аноду.

Движение жидкой дисперсионной среды относительно твердой неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля к электроду называется *электроосмосом*.

При добавлении в коллоидный раствор электролита часть противоионов из диффузионного слоя переходит в адсорбционный слой, т.е. происходит сжатие диффузионного слоя. Электротермодинамический потенциал ϕ при этом не изменяется, а электрокинетический потенциал ζ уменьшается. В результате устойчивость коллоидной системы снижается.

Скорость электрофореза дисперсной системы со сферическими частицами описывается формулой:

$$u_{\text{эф.}} = \frac{qE}{6\pi r \eta}, \quad (12.10)$$

где $u_{\text{эф.}}$ – скорость электрофореза, м/с;
 r – радиус частиц дисперсной фазы, м;
 η – коэффициент вязкости среды, Па·с;
 E – напряженность поля, В/м.

Величина U , равная отношению скорости движения частиц к напряженности поля, называется электрофоретической подвижностью.

В общем случае скорость электрофореза рассчитывается по **уравнению Гельмгольца–Смолуховского**:

$$u_{\text{эф.}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta \phi \zeta}{k \pi \eta l}, \quad (12.11)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;
 ε_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8,9 \cdot 10^{-12}$ (А·с)/(В·м);
 $\Delta \phi$ – разность потенциалов от внешнего источника тока, В;
 ζ – электрокинетический потенциал, В;
 k – коэффициент, учитывающий форму частицы;
 η – коэффициент вязкости среды, (Н·с)/м²;
 l – расстояние между электродами, м.

Примеры решения задач

Пример 12.5

Рассчитайте электрокинетический потенциал коллоидной частицы гидрозоля иодида серебра (I), если относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды равна 81, диэлектрическая проницаемость в вакууме – $8,81 \cdot 10^{-12}$ А·с/(В·м); коэффициент вязкости среды составляет $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²; электрофоретическая подвижность равна $3,7 \cdot 10^{-8}$ м²/(В·с).

Решение

Для решения используем уравнение Гельмгольца–Смолуховского (12.11):

$$\xi = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 3,7 \cdot 10^{-8}}{81 \cdot 8,81 \cdot 10^{-12}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ (В)}.$$

12.5. Устойчивость коллоидных систем

Коллоидные растворы – термодинамически неустойчивые системы. Причиной неустойчивости является большая межфазная поверхность, поэтому коллоидно-дисперсные системы обладают избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса, что способствует самопроизвольному протеканию процессов агрегации. В результате, многие коллоидные растворы разрушаются после их приготовления уже через несколько часов. Одним из следствий агрегации коллоидных частиц является *коагуляция*.

Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана воздействием различных факторов: диализом, механическим воздействием, изменением температуры, различными видами излучений, добавлением электролитов.

При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и числа кинетически активных частиц. Поэтому о коагуляции можно судить по изменению отдельных свойств систем: появлению мутности, снижению осмотического давления, изменению вязкости и электрической проводимости. Вызвать коагуляцию может изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания), механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание), действие света, электрического тока. Однако самым сильным коагулирующим воздействием обладает добавление электролитов.

Согласно **правилу Шульце–Гарди**:

коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

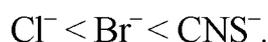
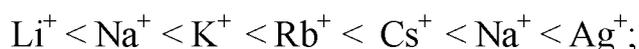
Эта закономерность впервые была установлена Г. Шульце в 1882 г. и дополнена В. Гарди в 1900 г. при изучении коагуляции гидрозолей сульфида мышьяка.

Эмпирическим путем установлено, что коагулирующая способность одно-, двух- и трехзарядных ионов относятся примерно как 1 : 10 : 100.

Закон Дерягина–Ландау: *коагулирующая способность электролита возрастает пропорционально шестой степени заряда противополононов:*

$$1^6 : 2^6 : 3^6 = 1 : 64 : 729.$$

В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с увеличением радиуса иона. Эта закономерность отражается в *лиотропных рядах Гофмейстера*:



Процесс коагуляции можно разделить на две стадии: скрытую и явную.

Скрытой коагуляцией называется стадия агрегации, при которой не наблюдается каких-либо внешних изменений золя. О скрытой стадии судят по

изменению таких свойств, как осмотическое давление, скорость диффузии, интенсивность броуновского движения, интенсивность светорассеяния, скорость электрофореза.

Явной коагуляцией называется такой процесс агрегации коллоидных частиц, который можно обнаружить невооруженным глазом. О явной коагуляции судят по изменению цвета, помутнению коллоидного раствора, выпадению осадка.

Необходимо отметить, что начавшийся процесс агрегации коллоидных частиц золя, как правило, переходит в явную коагуляцию.

Порогом коагуляции называют количество (ммоль) электролита, которое нужно добавить к 1 литру коллоидного раствора, чтобы вызвать коагуляцию.

Изучение кинетики коагуляции зольей электролитами показало, что процесс коагуляции подчиняется уравнению кинетики второго порядка (см. формулу 9.12), а время половинной коагуляции описывается формулой (9.13).

Время половинной коагуляции – это время, за которое начальная концентрация золя уменьшается в 2 раза в ходе коагуляции.

Примеры решения задач

Пример 12.6

Вычислите порог коагуляции сульфата калия, если для коагуляции золя объемом 30 мл потребовалось 5,6 мл 0,01 н раствора электролита.

Решение

Так как порог коагуляции – это количество электролита (в ммоль), которое нужно добавить к 1 л золя, чтобы вызвать явную коагуляцию, нужно найти химическое количество сульфата калия:

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ (моль)} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль.}$$

Определим порог коагуляции:

$$\begin{array}{l} 30 \text{ мл золя} \quad - \quad 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль } \text{K}_2\text{SO}_4 \\ 1000 \text{ мл золя} \quad - \quad x \text{ ммоль } \text{K}_2\text{SO}_4, \quad x = 1,87 \text{ (ммоль/л)}. \end{array}$$

Пример 12.7

Рассчитайте время половинной коагуляции гидрозоль серебра, если начальная концентрация золя была $20,2 \cdot 10^{-14}$ част./м³, а через 60 с концентрация золя составила $11,6 \cdot 10^{-14}$ част./м³.

Решение

Рассчитаем константу скорости реакции по уравнению (9.12):

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$$

$$k = \frac{1}{60} \frac{(20,2 - 11,6)10^{14}}{20,2 \cdot 11,6 \cdot 10^{28}} = 6,11 \cdot 10^{-18} \text{ (л/(част.} \cdot \text{с))}.$$

Определим время половинной коагуляции по формуле (9.13):

$$t_{1/2} = \frac{1}{6,11 \cdot 10^{-18} \cdot 20,2 \cdot 10^{14}} = 81 \text{ (с)}.$$

12.6. Задачи

1. Золь иодида серебра (I) получили при постепенном добавлении 20 мл 0,1 % раствора нитрата серебра (I) к 20 мл 0,015 н раствора иодида калия. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Укажите ее составные части и направление движения частиц золя при электрофорезе.

2. Какой объем 0,001 н сульфата натрия нужно добавить к 10 мл 0,002 н раствора хлорида бария, чтобы получить золь, гранулы которого при электрофорезе движутся к аноду? Напишите формулу образовавшейся мицеллы, укажите ее составные части.

3. Золь гексацианоферрата (III) меди получили при действии на хлорид меди (II) избытком гексацианоферрата (III) калия. Напишите формулу мицеллы золя. Какой из электролитов будет обладать наименьшим порогом коагуляции: NaCl, K₂SO₄, Na₃PO₄? Ответ обоснуйте.

4. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли мышьяка (III) получился золь сульфида мышьяка. Напишите формулу мицеллы полученного золя, обозначьте его составные части. Каким методом получен золь?

5. Золь серы получили добавлением 25 мл раствора серы в спирте к 50 мл дистиллированной воды. Каким методом получен золь?

6. Запишите формулу мицеллы золя, если агрегат образован сульфидом меди (II), а стабилизатором является сульфат меди (II). Обозначьте составные части мицеллы.

7. Какой объем 0,001 н раствора нитрата серебра (I) надо добавить к 50 мл 0,0015 н раствора хлорида калия, чтобы получить отрицательный золь хлорида серебра (I)? Напишите формулу мицеллы.

8. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, стабилизированного AlCl₃. Какой из электролитов: NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ имеет наименьший порог коагуляции? Почему?

9. Рассчитайте осмотическое давление гидрозоль SiO₂ (w = 30 %), если удельная поверхность частиц равна 2,7·10⁵ м²/кг. Плотность частиц гидрозоль равна 2,2 г/мл, плотность среды – 1,15 г/мл, T = 293 К.

10. Сравните осмотическое давление двух гидрозолей сульфида мышьяка As₂S₃ с одинаковой концентрацией, но различной степенью дисперсности:

$$r_1 = 30 \cdot 10^{-9} \text{ м}, r_2 = 53 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

11. Осмотическое давление гидрозоль золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 г/л при 293 К равно 3,74 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота равна 19,3 г/мл, а вязкость дисперсионной среды – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

12. Вычислите удельную поверхность золя As_2S_3 , если средний диаметр частиц равен $120 \cdot 10^{-7}$ м.

13. Вычислите мутность дисперсной системы при $\lambda = 628$ нм, средний радиус частиц составляет $3,0 \cdot 10^{-8}$ м, объемная доля дисперсной фазы составляет 0,1 %, показатель преломления дисперсной фазы равен 1,57, а дисперсионной среды – 1,62.

14. Рассчитайте электрокинетический потенциал золя гидроксида кадмия в растворе нитрата кадмия, если электрофоретическая подвижность равна $25 \cdot 10^{-9}$ м²/(В·с), диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды равна 80,1, диэлектрическая проницаемость ϵ_0 равна $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; коэффициент вязкости среды η составляет $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

15. Даны пороги коагуляции электролитов (ммоль/л) для золя иодида свинца (II): $C(KNO_3) = 50,0$, $C(MgCl_2) = 0,717$, $C(AlCl_3) = 0,093$. Определите, к какому электроду при электрофорезе будут двигаться частицы золя. Дайте мотивированный ответ.

16. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (I) (ммоль/л): $C(KCl) = 128,0$; $C(Ba(NO_3)_2) = 3,0$; $C(Al(NO_3)_3) = 0,0335$. Определите знак заряда частиц и вычислите их коагулирующую способность.

17. В трех колбах находится по 50 мл золя гидроксида железа (III). Чтобы вызвать коагуляцию золя потребовалось добавить в первую колбу 5,5 мл 1 н раствора KCl; во вторую – 31,5 мл 0,01 н раствора Na_2SO_4 ; в третью – 18,7 мл 0,001 н раствора Na_3PO_4 . Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда золя.

18. Какой объем 0,01 М $K_2Cr_2O_7$ (мл) нужно добавить к 50 мл золя гидроксида алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию? Порог коагуляции составляет 0,63 ммоль/л.

19. Для очистки водопроводной воды от взвешенных частиц глины и песка добавляют небольшое количество сульфата алюминия, при этом наблюдается быстрое осаждение взвешенных частиц. Объясните наблюдаемые явления.

20. Пороги коагуляции золя $Fe(OH)_3$ для электролитов KJ и $K_2Cr_2O_7$ соответственно равны 5 и 0,0875 ммоль/л. Как соотносятся между собой коагулирующие способности электролитов?

21. Рассчитайте константу скорости и время половинной коагуляции гидрозоля серебра, если начальная концентрация золя была $20 \cdot 10^{14}$ част./м³, а через 240 с концентрация золя составила $4,9 \cdot 10^{14}$ част./м³.

22. Рассчитайте константу скорости и время половинной коагуляции золя селена, если начальная концентрация золя была $32,2 \cdot 10^{15}$ част./м³, а через 15 с концентрация золя составила $20 \cdot 10^{15}$ част./м³.

Раздел 13. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

13.1. Понятие о высокомолекулярных соединениях

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых или повторяющихся структурных звеньев. Число атомов в молекулах ВМС может достигать нескольких тысяч. Такие молекулы называют макромолекулами.

Молярные массы ВМС находятся в пределах 10^4 – 10^6 г/моль.

По происхождению ВМС могут быть природные (растительные и животные) и химические (искусственные и синтетические).

Биополимеры – природные высокомолекулярные соединения, являющиеся структурной основой всех живых организмов. К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, а также смешанные биополимеры (липопротеины, гликопротеины, липополисахариды).

Если в структуре ВМС содержатся функциональные группы, несущие заряд, то такие полимеры являются *полиэлектролитами*. Молекулы таких веществ могут иметь в водном растворе суммарный положительный либо отрицательный заряд. При некотором значении рН суммарный заряд макромолекулы будет равным нулю. Это значение рН называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ) вещества.

Многие ВМС растворимы в различных растворителях. При растворении ВМС в растворителе, как правило, сначала происходит *набухание*. Оно может быть ограниченным или неограниченным (т.е. возможно полное растворение полимера с образованием истинного раствора).

Набуханием называется проникновение растворителя в полимер, в результате чего происходит увеличение объема и массы образца ВМС.

Количественно набухание измеряется *степенью набухания* (α):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}; \quad (13.1)$$

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (13.2)$$

где m_0 и m – начальная масса и масса набухшего образца ВМС, г;
 V_0 и V – начальный объем и объем набухшего образца полимера, мл;

Степень набухания зависит от многих факторов:

- от природы полимера и растворителя;
- от температуры (с ростом температуры набухание увеличивается);
- от рН растворителя (набухание минимально в изоэлектрической точке).

При ограниченном набухании полимера или при испарении части растворителя из раствора ВМС образуются *студни*, а процесс называется *застудневанием* (желатинированием).

На застудневание влияет температура (обратная зависимость), рН среды (минимально в ИЭТ), природа ВМС и растворителя.

С течением времени может наблюдаться *синерезис* – самопроизвольное уменьшение объема студня вследствие выделения из него части раствора. Для полиэлектролитов скорость синерезиса максимальна в ИЭТ.

Примеры решения задач

Пример 13.1

Раствор альбумина яйца поместили в буферный раствор с концентрацией ионов водорода 10^{-4} моль/л. Какой заряд (положительный или отрицательный) будут иметь молекулы альбумина в данном случае? Изoeлектрическая точка (ИЭТ) альбумина равна 4,8.

Решение

Найдем pH буферного раствора:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-4} = 4.$$

Следовательно, альбумин поместили в среду, где $\text{pH} < \text{ИЭТ}$, молекулы альбумина будут иметь положительный заряд.

Пример 13.2

Вычислите степень набухания и константу скорости набухания желатина в воде, если исходная масса образца равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ кг, максимально поглощаемый объем воды составил $21,12 \cdot 10^{-5}$ м³, температура равна 291 К, плотность воды – 1000 кг/м³, а экспериментальные данные следующие:

Объем погл. воды $V \cdot 10^6$, м ³	6	10,5	13,6
Время набухания τ , мин	50	100	150

Решение

Набухание – процесс, который описывается кинетическим уравнением 1 порядка:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}; \quad \text{или} \quad \tau = \frac{2,3}{k} \lg \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}},$$

где α_{∞} - максимальная степень набухания.

Определим α_{τ} по формуле (13.1):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_{\text{жидк.}}}{m_0} = \frac{V_{\text{жидк.}} \cdot \rho_{\text{жидк.}}}{m_0},$$

$$\alpha_{\infty} = \frac{21,12 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 19,6.$$

Находим значение $\lg \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}$ для каждого момента времени:

Время набухания τ , мин	50	100	150
α_τ	5,6	9,6	12,5
$\alpha_\infty - \alpha_\tau$	14	10	7,1
$\frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\tau}$	1,41	1,96	2,76
$\lg \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\tau}$	0,146	0,29	0,44

Строим график в координатах: $\lg \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\tau} - \tau$ (рисунок 13.1).

График представляет собой прямую, образующую с осью абсцисс угол φ .

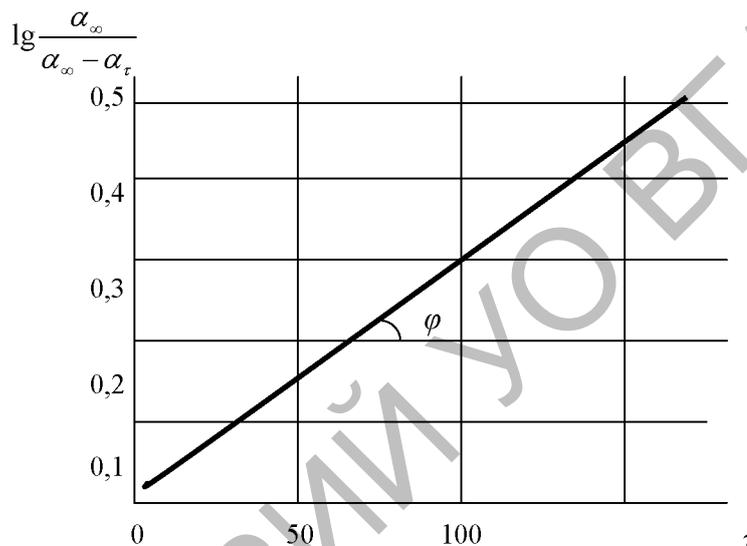


Рисунок 13.1 – График кинетики набухания желатина в воде при 298 К

$$\operatorname{tg} \varphi = 2,35 \cdot 10^{-3}, \operatorname{tg} \varphi = \frac{2,3}{k}, \text{ отсюда } k = 978 \text{ мин}^{-1}.$$

13.2. Свойства растворов высокомолекулярных соединений

Растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми системами, которые обладают рядом особых свойств, например: более высоким осмотическим давлением по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ той же молярной концентрации. Также характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при небольших концентрациях. Вязкость определяют с помощью вискозиметра, измеряя время истечения из капилляра растворителя и растворов ВМС.

Используют различные виды вязкости: относительную, удельную, приведенную и характеристическую, которые вычисляют по приведенным ниже формулам:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad (13.3)$$

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1; \quad (13.4)$$

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}; \quad (13.5)$$

$$\eta_{\text{характ.}} = \lim \eta_{\text{прив.}} = [\eta], \quad (13.6)$$

где η_0 – вязкость чистого растворителя, Па·с;
 η – вязкость раствора, Па·с;
 τ_0 – время истечения чистого растворителя, с;
 τ – время истечения раствора, с.

Вязкость растворов ВМС зависит в значительной степени от молекулярной массы ВМС и его концентрации.

Эта зависимость выражается для разбавленных линейных полимеров с молекулярной массой не более 80 000 **формулой Штаудингера:**

$$\eta_{\text{уд.}} = KMC, \quad (13.7)$$

где $\eta_{\text{уд.}}$ – удельная вязкость раствора;
 K – константа для данного полимера;
 M – молекулярная масса полимера, кг/моль;
 C – концентрация полимера, моль/кг.

Для полимеров с гибкой структурой и большой молярной массой используется **уравнение Марка–Куна–Хаувинка:**

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (13.8)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора, м³/кг;
 K и α – константы для данного полимера в данном растворителе, приведены для некоторых полимеров в таблице 10 приложения.

Эти формулы используются для экспериментального определения молекулярной массы ВМС.

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}. \quad (13.9)$$

Для этого определяют вязкость нескольких растворов ВМС с различной концентрацией, вычисляют приведенную вязкость для каждого раствора и строят график в координатах $\eta_{\text{прив.}} - C_{\text{р-ра}}$. График представляет собой прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный характеристической вязкости. Зная характеристическую вязкость, а также величины K и α , определяют молекулярную массу полимера.

Еще одной отличительной особенностью растворов ВМС является более высокое осмотическое давление, чем для растворов неэлектролитов той же

концентрации. Осмотическое давление растворов ВМС вычисляют по уравнению Галлера:

$$\pi = \frac{RT}{M}C + \beta C^2, \quad (13.10)$$

где C – концентрация раствора ВМС, г/л;

M – средняя молярная масса ВМС, г/моль;

T – температура, К;

b – коэффициент, учитывающий размеры, гибкость и форму макромолекул в растворе.

На рисунке 13.2 показана зависимость осмотического давления раствора ВМС от его концентрации.

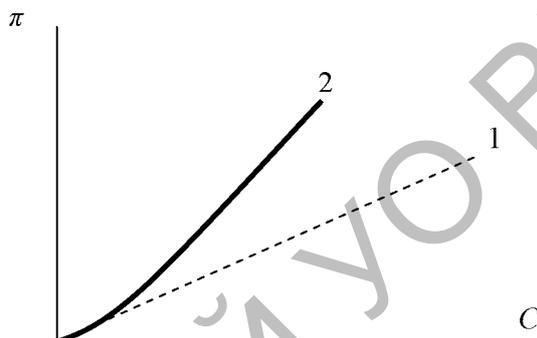


Рисунок 13.2 – График зависимости осмотического давления раствора от концентрации ВМС

Пунктирной линией обозначена зависимость, вычисленная для раствора низкомолекулярного вещества той же концентрации по формуле (6.1). Таким образом, в уравнении Галлера появляется дополнительное слагаемое βC^2 , которое учитывает присутствие в растворе подвижных мономерных звеньев полимерной цепи.

При небольших концентрациях полимера значение слагаемого βC^2 невелико и уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Часть осмотического давления крови, которое создается растворенными в крови ВМС (белки альбумины, глобулины), называется *онкотическим* давлением. Онкотическое давление составляет примерно 0,5 % от осмотического давления крови, но играет очень важную роль в образовании межклеточной жидкости, первичной мочи. При уменьшении онкотического давления развиваются отеки за счет увеличения количества межклеточной жидкости.

Для определения средней молекулярной массы полимеров – неэлектролитов широко применяют метод осмометрии.

Для этого уравнение (13.10) представляют в виде:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \beta C. \quad (13.11)$$

Измеряют несколько раз осмотическое давление при разных концентрациях раствора полимера, рассчитывают значения π/C и строят график зависимо-

сти π/C от C , который имеет вид прямой (рисунок 13.3). На оси ординат отсекается отрезок, равный RT/M , измерив который можно определить молярную массу полимера.

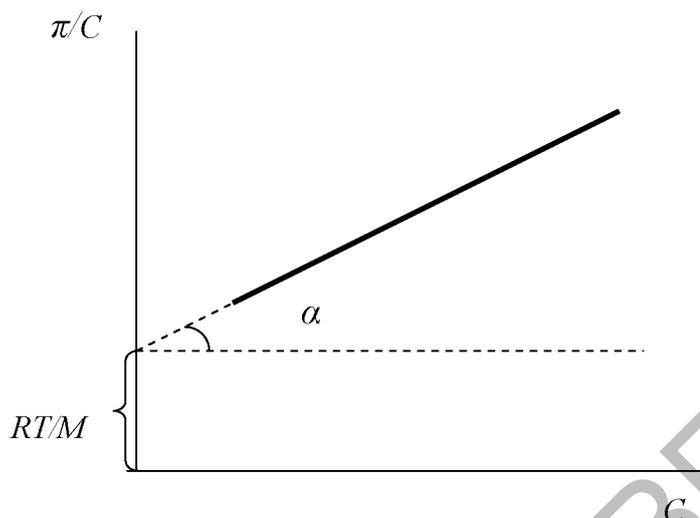


Рисунок 13.3 – График для определения молекулярной массы ВМС

Для растворов ВМС характерно такое явление, как *высаливание*.

Высаливание – это процесс выделения ВМС из раствора при добавлении в раствор солей. Это свойство используется для фракционного осаждения белков плазмы крови. Например, добавляя в сыворотку крови растворы сульфата аммония различной концентрации, можно выделить фракции белков, отличающиеся по молекулярной массе.

Примеры решения задач

Пример 13.3

Методом капиллярной вискозиметрии при температуре 293 К получены следующие данные о времени истечения растворов полиизопрпилена в толуоле:

$C, \text{ кг/м}^3$	0	1,295	1,943	2,591	3,238	3,886
$\tau, \text{ с}$	171,5	212,0	233,9	257,3	282,5	308,2

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов полиизопрена. Определите характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера, если в уравнении Марка–Куна–Хаувинка переменные имеют значения: $K = 5,16 \cdot 10^{-3}$, $a = 0,67$.

Решение

Для решения задачи используем формулы (13.3) – (13.6):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad \eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1; \quad \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}.$$

Рассчитаем приведенную вязкость для каждой концентрации и результаты представим в виде таблицы:

$C, \text{ кг/м}^3$	1,295	1,943	2,591	3,238	3,886
$\eta_{\text{прив}}, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,182	0,187	0,193	0,200	0,205

Построим график в координатах $\eta_{\text{прив.}} - C_{\text{р-ра}}$. Он представляет собой прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный характеристической вязкости (рисунок 13.4).

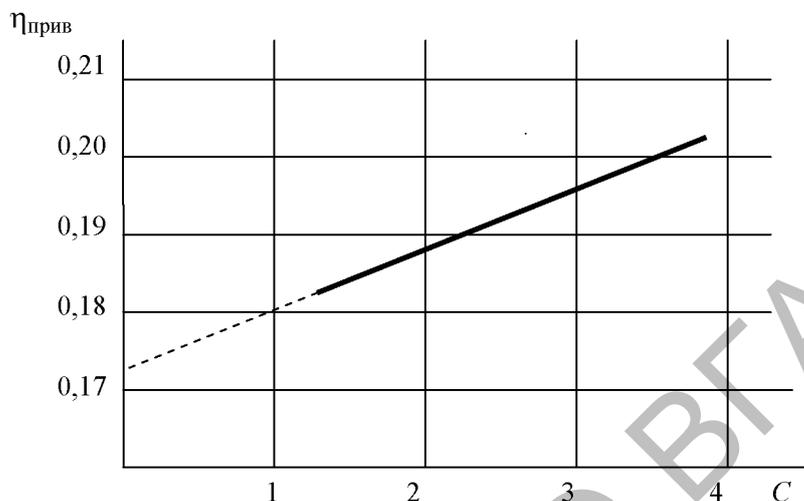


Рисунок 13.4 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиизопропилена

Находим по графику, что характеристическая вязкость раствора $[\eta]$ равна $0,173 \text{ м}^3/\text{кг}$. Для вычисления молекулярной массы воспользуемся уравнением Марка–Куна–Хаувинка:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{a} = 2,277.$$

Следовательно, $M = 10^{2,277} = 189 \text{ кг/моль}$.

Пример 13.4

Рассчитайте молярную массу полистирола в толуоле, если в результате измерений осмотического давления растворов разных концентраций методом осмометрии при 293 К получены следующие данные:

$C_M, \text{ кг/м}^3$	2,91	4,96	7,82	9,69	12,0
$\pi \cdot 10^3, \text{ Н/м}^2$	8,1	14,23	22,95	29,92	38,37

Решение

Для решения задачи используем уравнение (13.11) и рассчитаем значения отношения π/C_M . Результаты представим в виде таблицы:

$C_M, \text{ кг/м}^3$	2,91	4,96	7,82	9,69	12,0
$\pi \cdot 10^3 / C_M, \text{ Н} \cdot \text{м/кг}$	2,78	2,87	2,93	3,08	3,20

Строим график в координатах: $\pi/C - C$ (см. рисунок 13.3).

По графику находим величину RT/M , она составляет $2,65 \text{ (Н} \cdot \text{м/кг)}$.

Отсюда $M = 918,8 \text{ кг/моль}$.

13.3. Задачи

1. В каком из растворителей: вода, спирт, бензол, физиологический раствор желатин будет набухать, а в каком – нет? Объясните причину.

2. При $pH = 6$ инсулин остается на месте. К какому электроду молекулы инсулина будут перемещаться в растворе:

а) соляной кислоты с концентрацией $0,01$ моль/л; б) в физиологическом растворе; в) в растворе карбоната натрия с концентрацией $0,1$ моль/л?

3. Изоэлектрическая точка белка равна 5 . При каких значениях pH из перечисленных: $2; 4; 5; 6; 7; 9; 12$ набухание будет:

а) наименьшим; б) наибольшим?

4. При каких значениях pH можно разделить фракции двух белков с изоэлектрическими точками $IЭТ_1 = 3,8$ и $IЭТ_2 = 5,2$ методом электрофореза?

5. Определите массовую долю бутадиенового каучука, если молярная концентрация полимера равна 10^{-6} моль/кг, а число элементарных звеньев полимера равно 105 .

6. Вычислите степень набухания и константу скорости набухания желатина в воде, если исходная масса образца равна $3,3$ г, максимально поглощаемый объем воды составил $63,35$ мл, температура равна 291 К, плотность воды – $1,000$ г/мл, а экспериментальные данные следующие:

Объем погл. воды V , мл	18	31,5	40,8
Время набухания τ , мин	25	100	150

7. Молярная масса ВМС равна 600000 г/моль. Какова молярная концентрация раствора, если массовая концентрация раствора равна 6 г/л? Чему равно осмотическое давление такого раствора при 300 К?

8. Массовая доля гемоглобина в растворе составляет 5% . При 283 К осмотическое давление раствора составило $7,33$ кПа. Определите молекулярную массу гемоглобина, считая плотность раствора равной 1 г/мл.

9. Золь амилозы содержит 5 г растворенного вещества в 1 литре раствора, осмотическое давление которого при 300 К составляет $0,02$ кПа. Вычислите молярную массу амилозы.

10. Определите осмотическое давление при 293 К водного раствора желатина, имеющего концентрацию $2,5$ кг/м³. Молекулярная масса ВМС равна 104600 , коэффициент β равен $0,69$.

11. Постройте график зависимости приведенного осмотического давления (π/C) от концентрации раствора сополимера стирола и метакриловой кислоты в толуоле ($T = 300$ К) по следующим данным:

C , г/л	1,1	2,8	5,4	7,6	8,5	9,4
$\pi \cdot 10^{-2}$, Па	0,098	0,373	1,064	1,874	2,330	2,717

Рассчитайте молярную массу сополимера.

12. Постройте график зависимости приведенного осмотического давления π/C от концентрации раствора сополимера стирола и метакриловой кислоты в толуоле ($T = 300$ К) по следующим данным:

C , г/л	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
$\pi \cdot 10^{-2}$, Па	0,272	0,844	1,449	2,097	2,24

Рассчитайте молярную массу сополимера.

14. Методом капиллярной вискозиметрии при температуре 293 К получены следующие данные о времени истечения растворов полистирола в толуоле с разной концентрацией растворенного вещества:

C , кг/м ³	0	1,70	2,13	2,52	2,95	3,40
τ , с	97,6	115,1	120,2	124,5	129,9	134,9

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов полиизопрена. Определите характеристическую вязкость.

15. Методом капиллярной вискозиметрии получены следующие данные о зависимости времени истечения растворов полиметилметакрилата в бензоле от их концентрации:

C , кг/м ³	0	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
τ , с	190,5	268,3	285,6	303,8	322,6	341,9

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов полиизопрена. Определите характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера, если в уравнении Марка–Куна–Хаувинка:

$$K = 9,6 \cdot 10^{-3}, \alpha = 0,77.$$

16. Методом капиллярной вискозиметрии получены данные о времени истечения растворов этилцеллюлозы в анилине различной концентрации:

C , кг/м ³	0	1,0	1,75	2,5	3,25	4,0
τ , с	142,3	176,4	217,0	266,9	334,4	403,9

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов полиизопрена. Определите характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера, если в уравнении Марка–Куна–Хаувинка:

$$K = 9,97 \cdot 10^{-3}, \alpha = 0,72.$$

17. Определите молекулярную массу этилцеллюлозы по следующим данным о зависимости концентрации и вязкости растворов, полученным методом капиллярной вискозиметрии ее растворов в толуоле:

C , кг/м ³	0	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
η , мПа/с	0,584	0,672	0,774	1,023	1,337	1,705

Определите молекулярную массу полимера, если в уравнении Марка–Куна–Хаувинка постоянные равны: $K = 1,21 \cdot 10^{-2}$, $\alpha = 0,67$.

18. Определите молярную массу этилцеллюлозы, используя данные метода капиллярной вискозиметрии раствора целлюлозы в бензоле, если постоянные в уравнении Марка–Куна–Хаувинка равны $K = 11,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,666$:

C , кг/м ³	2,0	6,0	8,0	10,0
$\eta_{пр}$	0,163	0,192	0,210	0,263

19. Вычислите молярную массу нитроцеллюлозы по данным вискозиметрического метода, если характеристическая вязкость раствора нитроцеллюлозы в ацетоне равна 0,204 кг/моль, а в уравнении Марка–Куна–Хаувинка постоянные равны $K = 0,89 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,9$.

Раздел 14. РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

14.1. Понятие о поверхностно-активных веществах

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, которые при растворении в воде или другом растворителе концентрируются (адсорбируются) в поверхностном слое раствора и уменьшают его поверхностное натяжение. К таким веществам относятся мыла, жирные кислоты, алкиламмонийхлориды, белки и др.

Эти соединения имеют в своей структуре полярные (лиофильные, гидрофильные) и неполярные (лиофобные, гидрофобные) группы атомов.

К гидрофильным группам относятся: гидроксильная (–ОН), карбоксильная (–COOH), сульфатная (–SO₃H), фосфатная (–PO₃H₂) и др.

К гидрофобным группам относятся алифатические и ароматические радикалы: метил (–CH₃), этил (–C₂H₅), пропи́л (–C₃H₇), фенил (–C₆H₅) и др.

Количественное соотношение лиофильных и лиофобных свойств характеризуется *гидрофильно-липофильным балансом* (ГЛБ).

ГЛБ имеет значения от 0 до 40, чем больше значение ГЛБ, тем ярче выражены липофильные свойства.

В зависимости от значения ГЛБ поверхностно - активные вещества имеют различное применение: пеногасители (ГЛБ = 1–3), эмульгаторы для обратных эмульсий типа вода/масло (ГЛБ = 3–6), моющие средства (ГЛБ = 7–8), эмульгаторы для прямых эмульсий типа масло/вода (ГЛБ = 8–13), детергенты (ГЛБ = 13–15), солубилизаторы (ГЛБ выше 15).

Значения ГЛБ для некоторых органических жидкостей представлены в таблице 12 приложения.

ГЛБ рассчитывается различными способами. Одним из них является использование эмпирического **уравнения Девиса**:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum_i f_i n_i, \quad (14.1)$$

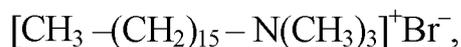
где f_i – вклад данной группы атомов в ГЛБ (таблица 11 приложения);

n_i – число одинаковых группировок.

По способности распадаться на ионы все ПАВ делятся на ионогенные (анионные, катионные, амфотерные) и неионогенные.

К анионным ПАВ относятся такие вещества, как стеарат натрия (мыло), натрия лаурилсульфат $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{SO}_3]^- \text{Na}^+$, соли желчных кислот и другие вещества.

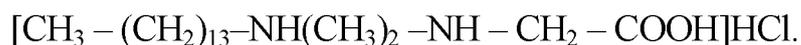
К катионным ПАВ относятся в основном четвертичные аммониевые соли, например: цетилтриметиламмония бромид:



а также поверхностно-активные вещества на основе пиридиниевых и четвер-

тичных фосфониевых солей.

К амфотерным ПАВ относится хлоргидрат алкиламиноэтилглицина:



К неионогенным ПАВ относятся твины и спаны. Твины представляют собой сложные эфиры ангидросорбита и жирных кислот, алкилированных оксидом этилена. Спаны – это сложные эфиры сорбита и жирных кислот, имеющие общую формулу:



ПАВ обладают солубилизирующей способностью.

Солубилизация – самопроизвольный переход малорастворимых или нерастворимых веществ в раствор под действием ПАВ.

Как уже было сказано выше, при растворении ПАВ в воде образуется раствор, у которого поверхностное натяжение меньше, чем у воды.

Эта зависимость между величиной поверхностного натяжения и концентрацией раствора ПАВ описывается **уравнением Шишковского**:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + AC), \quad (14.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды, Дж/м²;

σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ, Дж/м²;

C – концентрация раствора ПАВ, моль/л;

B – константа для данного гомологического ряда ПАВ.

Константа B вычисляется по формуле:

$$B = \Gamma_{\infty} RT. \quad (14.3)$$

Примеры решения задач

Пример 14.1

Рассчитайте показатель ГЛБ для тетрадецилсульфоната натрия $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$.

Решение

Тетрадецилсульфонат натрия $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ представим в виде формулы: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{SO}_3\text{Na}$.

Число ГЛБ рассчитаем по формуле (14.1):

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum_i f_i n_i.$$

Вклад каждой группы в ГЛБ – табличное значение (см. таблицу 11 приложения):

$$\text{ГЛБ} = 7 + 14(-0,475) + 19,1 = 18,5.$$

Пример 14.2

Вычислите величину поверхностного натяжения 1 М водного раствора пропанола при 293 К, если известны значения констант в уравнении Шишковского: $B = 14,4 \cdot 10^{-3}$, $A = 6,6$. Поверхностное натяжение воды при 293 К равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Решение

Для решения задачи используем уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + AC);$$

$$\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6 \cdot 1) = 43,54 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/м}^2\text{)}.$$

14.2. Критическая концентрация мицеллообразования

Растворы ПАВ имеют такую особенность, которая отличает их от других растворов, а именно: при небольших концентрациях ПАВ растворы являются истинными, молекулярными, а при увеличении концентрации до некоторого значения, которое называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*, они резко изменяют свои свойства и становятся *мицеллярными*.

В мицеллярных растворах молекулы ПАВ объединятся в агрегаты – мицеллы, которые имеют сферическую форму. Если растворитель – вода, то гидрофильные концы молекул направлены наружу и гидрофобные части – внутрь мицеллы, образуя ядро, в неводных растворителях образуются «обращенные» мицеллы с прямо противоположной структурой.

На поверхности ионогенных мицелл образуется двойной электрический слой (ДЭС), в результате чего растворы обладают электропроводностью. Кроме сферических существуют пластинчатые мицеллы. Такие мицеллы лежат в основе структуры биологических мембран.

В момент образования мицелл резко меняются свойства растворов: поверхностное натяжение, удельная электропроводность, светопреломление и светорассеяние, вязкость, осмотическое давление и др. Если построить графическую зависимость этих показателей от концентрации раствора, то можно определить значение ККМ по характерному излому линии на полученных графиках.

Широкое распространение получил метод определения ККМ по измерению поверхностного натяжения растворов с различной концентрацией ПАВ. При концентрациях, меньших ККМ, с увеличением концентрации ПАВ идет значительное уменьшение поверхностного натяжения за счет адсорбции ПАВ на границе раздела фаз «раствор–воздух». При дальнейшем увеличении концентрации в области ККМ начинают образовываться мицеллы, но поверхностное натяжение при этом практически не изменяется. Таким образом, если построить изотерму поверхностного натяжения для раствора ПАВ в координатах « σ –lgC», то при достижении значения ККМ график будет идти параллельно оси абсцисс.

Также для определения ККМ можно воспользоваться формулой:

$$ККМ = \frac{\sigma_0 - \sigma_{ККМ}}{g}, \quad (14.4)$$

где $\sigma_{ККМ}$ – поверхностное натяжение в точке излома изотермы поверхностного натяжения для раствора ПАВ, Дж/м²;

σ_0 – поверхностное натяжение растворителя, Дж/м²;

g – поверхностная активность ПАВ.

Значение ККМ зависит от многих факторов и, в первую очередь, от строения вещества, от наличия в его молекуле гидрофобных и гидрофильных групп, т.е. от ГЛБ. Значения ККМ для некоторых поверхностно-активных веществ приведены в таблице 13 приложения.

Примеры решения задач

Пример 14.3

Рассчитайте радиус мицеллы и молярную мицеллярную массу, если коэффициент диффузии мицелл равен $1,23 \cdot 10^{-11}$ м²/с, вязкость дисперсионной среды составляет $9 \cdot 10^{-4}$ Па·с, плотность вещества – $1,13 \cdot 10^3$ кг/м³, температура среды 298 К.

Решение

Коэффициент диффузии D и радиус частиц связаны уравнением Эйнштейна (12.2). Отсюда:

$$r = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot D \cdot \eta} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,23 \cdot 10^{-11} \cdot 9 \cdot 10^{-4}} = 2,02 \cdot 10^{-8} \text{ (м)}.$$

$$M = m_{миц} \cdot N_A,$$

где $m_{миц}$ – масса одной мицеллы.

Рассчитаем молярную массу мицеллы:

$$M = V_{миц} \cdot \rho = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A.$$

$$M = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (2,02 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 1,13 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,35 \cdot 10^4 \text{ (кг/моль)}.$$

14.3. Задачи

1. Рассчитайте значение ГЛБ (см. таблицу 11 приложения) для следующих веществ: 1) $C_8H_{17}COONa$; 2) $C_{10}H_{21}OSO_3Na$; 3) $C_9H_{19}(CH_2CH_2O)_8OH$; 4) $C_{17}H_{35}COONa$; 5) $C_8H_{17} C_6H_{14} (CH_2CH_2O)_8 COONa$.

2. Рассчитайте среднюю молярную массу мицелл сульфомыла, если известны следующие данные: коэффициент диффузии мицелл равен $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость дисперсионной среды составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, плотность вещества равна $1,136 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, температура среды 293 К, форма мицелл – сферическая.

3. Рассчитайте радиус мицеллы и среднюю молярную мицеллярную массу, если коэффициент диффузии мицелл равен $0,69 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, вязкость дисперсионной среды составляет $8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура среды 313 К, плотность вещества равна $1,13 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

4. Найдите коэффициент диффузии мицелл мыла в воде при 298 К, если средний радиус мицелл равен $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Вязкость мыльного раствора равна $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$.

5. Постройте изотерму поверхностного натяжения водного раствора додецилсульфата натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ на границе с воздухом по экспериментальным данным. Определите значение ККМ.

C , моль/л	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	67,3	65,0	61,0	59,4	56,4	54,0	51,8
C , моль/л	1,4	1,6	1,8	2,0	3,0	5,0	6,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	49,9	48,0	46,7	45,1	40,0	36,8	36,5

6. Для водных растворов изоамилового спирта константы в уравнении Шишковского такие: $B = 21,12 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $K = 42,0 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Поверхностное натяжение воды при данной температуре равно $73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Определите поверхностное натяжение растворов с концентрацией изоамилового спирта (кмоль/м³): 1) 0,01; 2) 0,02; 3) 0,03; 4) 0,04.

7. Рассчитайте значение константы B в уравнении Шишковского при температуре 298 К, если предельная адсорбция пропионовой кислоты равна $4,18 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

8. Вычислите концентрацию раствора валериановой кислоты, если его поверхностное натяжение при 273 К равно $51,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Коэффициенты в уравнении Шишковского при данной температуре равны $B = 14,72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, $K = 10,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Поверхностное натяжение воды при 273 К равно $75,62 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Раздел 15. РАЗНЫЕ КЛАССЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

15.1. Аэрозоли

Аэрозоли – дисперсные системы, в которых дисперсионная среда – газ, дисперсная фаза – жидкость или твердое вещество. К аэрозолям относятся пыль, дым, туман, смог. Аэрозоли с крупными частицами дисперсной фазы являются порошками.

Аэрозоли классифицируют по происхождению на естественные и технические. По степени дисперсности частиц дисперсной фазы (ДФ) аэрозоли делят на высокодисперсные ($r = 0,1-5$ мкм), среднедисперсные ($r = 5-25$ мкм) и грубодисперсные ($r > 25$ мкм).

Аэрозоли как лекарственные формы широко применяют в медицине при заболеваниях верхних дыхательных путей, при ожогах и ранах кожных покровов, в промышленности и быту (лаки, краски, инсектицидные средства). В ингаляционной терапии преимущественно используют лекарственные аэрозоли с размером частиц менее 100 мкм. Размеры аэрозольных частиц определяют их суммарную поверхность, которая у них достаточно велика. Так, поверхность 1 г вещества с диаметром частиц 10 мкм составляет 6000 м², а с диаметром частиц 1 мкм – уже 60 000 м². Увеличение общей поверхности капель при уменьшении их размеров способствует повышению физиологической и биологической активности лекарственных средств, применяемых в виде аэрозоля.

Аэрозоли, как и другие дисперсные системы, получают методами конденсации и диспергирования. Если аэрозоль получают методом диспергирования, т.е. дроблением твердых веществ, распылением жидких веществ и порошков, то частицы дисперсной фазы будут более крупными и неоднородными (полидисперсными). Если аэрозоль получают методами конденсации, например, в результате химических реакций, то частицы будут менее крупными и примерно одного размера (монодисперсные).

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей связаны с размером частиц ДФ.

Грубодисперсные аэрозоли – седиментационно-неустойчивые системы, они заметно оседают под действием силы тяжести, тогда как для высокодисперсных систем характерно броуновское движение и диффузия.

Коэффициент диффузии D для аэрозолей можно определить по уравнению Эйнштейна (12.2):

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

Средний сдвиг частицы Δx вычисляется по уравнению Эйнштейна–Смолуховского (12.3):

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}$$

Для аэрозолей характерно такое явление как *седиментация*.

Седиментация – это оседание частиц под действием различных сил: гравитационной, центробежной, электрической.

На скорость седиментации оказывает влияние несколько факторов: размер частиц, вязкость среды, плотность дисперсной фазы (частиц), температура.

Седиментация под действием силы тяжести описывается формулой:

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (\rho - \rho_0) g, \quad (15.1)$$

где u – скорость оседания частиц под действием силы тяжести, м/с;

r – радиус частиц, м;

ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, г/м³;

η – вязкость среды, Па·с;

g – ускорение силы тяжести, 9,8 м/с².

При седиментационном равновесии распределение частиц дисперсной фазы по высоте столба дисперсной среды описывается уравнением:

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{l(\rho - \rho_0)Vg}{kT}, \quad (15.2)$$

где l – высота уровня, м;

ρ, ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, кг/м³;

V – объем частицы, м³;

g – ускорение силы тяжести;

k – постоянная Больцмана;

C – концентрация частиц на высоте l , част/м³;

C_0 – концентрация частиц на нулевом (исходном) уровне, част/м³.

Для высокодисперсных аэрозолей характерно сильное светорассеяние, которое подчиняется уравнению Рэлея (12.6). Для грубодисперсных аэрозолей эта зависимость нарушается. Вследствие сравнительно близких величин отражения и рассеяния света различной длины волны многие туманы и дымы кажутся белыми.

Частицы аэрозоля не имеют на поверхности ДЭС, тем не менее очень часто они заряжены в результате адсорбции зарядов из окружающей среды поверхностью, причем величина заряда тем больше, чем больше размер частиц. Отрицательно заряжены аэрозоли металлов и их оксидов, а также мука. Положительно заряжены аэрозоли неметаллов и их оксидов, крахмала, поваренной соли. Заряд частиц воды в облаках является причиной такого явления, как гроза.

15.2. Суспензии

Суспензии – дисперсные системы, в которых дисперсионная среда – жидкость, дисперсная фаза – твердое вещество, размер частиц ДФ более 10⁻⁷ м. Суспензиями являются почва и грунт с высокой влажностью, цементный рас-

твор, морская вода после шторма и т.д.

По размерам частиц ДФ суспензии делятся на грубые суспензии ($d > 10^{-4}$ м), тонкие суспензии ($d = 1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-7}$ м), мути ($d = 5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7}$ м).

По концентрации ДФ суспензии делят на разбавленные (взвеси), концентрированные, высококонцентрированные суспензии (пасты).

Суспензии получают как методами диспергирования, так и методами конденсации. Диспергирование твердой фазы можно проводить непосредственно в жидкости (мокрый помол), либо отдельно и затем смешивать порошок с дисперсионной средой. В этом случае образуются полидисперсные суспензии (с разным размером частиц). В случае использования конденсационных методов, когда для химической реакции берут концентрированные растворы веществ, можно получить относительно монодисперсные суспензии.

Суспензии являются термодинамически неустойчивыми системами, поэтому большое значение для их устойчивости имеет размер частиц, концентрация частиц ДФ, природа дисперсионной среды и дисперсной фазы. Однако решающее значение имеет наличие стабилизатора.

В качестве стабилизаторов используются чаще всего ПАВ. Выбор стабилизатора связан с природой дисперсионной среды (ДС). Для стабилизации водных суспензий используют ПАВ с высоким значением ГЛБ (водорастворимые), а для стабилизации суспензий с масляной ДС применяют ПАВ с низким значением ГЛБ (маслорастворимые).

Как правило, частицы суспензий имеют на поверхности двойной электрический слой и электрокинетический потенциал, который у концентрированных суспензий (паст) можно определить методом электроосмоса, а у взвесей – путем определения потенциала оседания. Величина электрокинетического потенциала сопоставима с таковым для гидрозолей. Поэтому при добавлении к суспензиям, содержащим заряженные частички ДФ, электролитов с многозарядными противоионами может наблюдаться взаимная коагуляция.

Так как частицы ДФ в суспензиях довольно больших размеров, они не создают осмотическое давление и не участвуют в броуновском движении.

Оптические свойства разбавленных суспензий связаны с длиной волны видимой части спектра и размерами частиц. Световая волна, проходя через суспензию, может поглощаться (тогда суспензия окрашена), отражаться от поверхности частиц дисперсной фазы – тогда суспензия выглядит как мутная, и только в высокодисперсных суспензиях может наблюдаться светорассеяние, отклоняющееся от закона Рэлея.

Для суспензий так же, как и для аэрозолей, характерна седиментация. Скорость оседания частиц, а также их распределение по высоте в поле силы тяжести описываются уравнениями (15.1) и (15.2).

Определение скорости оседания частиц лежит в основе седиментационного анализа, например, определение в общем анализе крови показателя СОЭ (скорость оседания эритроцитов) позволяет сделать выводы о протекании воспалительных процессов в организме.

Суспензии как лекарственная форма широко применяются в медицине и ветеринарии, как наружно, так и перорально. Иногда суспензии применяются для в/м введения.

15.3. Эмульсии

Эмульсии – дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза – взаимно нерастворимые жидкости.

Различают *прямые эмульсии*, которые условно обозначают м/в (масло в воде): ДФ – неполярная жидкость (масло), ДС – полярная жидкость (вода) и *обратные эмульсии*, обозначаемые как в/м (вода в масле): ДФ – полярная жидкость, ДС – неполярная.

По количественному содержанию дисперсной фазы в дисперсионной среде различают три типа эмульсий:

- а) разбавленные эмульсии, содержащие до 0,1 % ДФ;
- б) концентрированные эмульсии, содержащие до 74 % ДФ;
- в) высококонцентрированные эмульсии, содержащие более 74 % ДФ.

Эмульсии обладают большой поверхностной энергией, которая стремится к уменьшению путем уменьшения поверхности за счет слияния капель. Этот процесс укрупнения частиц эмульсии называется *коалесценцией*. В результате коалесценции эмульсия разрушается, расслаивается.

Для увеличения устойчивости эмульсий применяют стабилизаторы – *эмульгаторы*. В качестве эмульгаторов для прямых эмульсий применяют мыла (олеаты натрия и калия). Для стабилизации обратных эмульсий применяют кальциевые соли высших жирных кислот (ВЖК).

Для неионогенных ПАВ значение ГЛБ позволяет оценить область их применения. Если ГЛБ равно –6, то ПАВ применяется как эмульгаторы эмульсий типа в/м, если ГЛБ равно 8–15, то ПАВ применяется как эмульгаторы эмульсий типа м/в.

Для расчета значения ГЛБ для полиоксиэтиленов и акилфенолов можно применить **формулу Гриффина**:

$$ГЛБ = \frac{44P}{5(M + 44P)} 100, \quad (15.3)$$

где P – степень полимеризации полиоксиэтилена;
 M – молярная масса гидрофобного радикала, г/моль.

Как и суспензии, эмульсии как лекарственные формы используются в ветеринарии и медицине для наружного, внутреннего и парентерального введения лекарственных веществ. Прямые эмульсии используются для улучшения биодоступности лекарств и для маскирования вкуса. Применяют эмульсии диазепама, барбитуратов, амфотерицина Б и др. Обратные эмульсии применяют как основу эмульсионных мазей и линиментов.

15.4. Пены

Пены – дисперсные системы, в которых дисперсионная среда – жидкость или твердое вещество, дисперсная фаза – газ.

По своей природе пены близки к концентрированным эмульсиям, поэтому устойчивость пен зависит от устойчивости их пленочного каркаса. Пены являются неустойчивыми, грубодисперсными системами, склонными к разрушению, в частности, для них характерно явление синерезиса.

Синерезис – выделение жидкости из дисперсной системы. Для стабилизации пен применяют пенообразователи, в том числе ПАВ (мыла), ВМС (белки). В гомологическом ряду жирных кислот, применяемых в качестве стабилизаторов, устойчивость пен возрастает в соответствии с ростом поверхностной активности веществ.

Характеристиками пен является:

1) пенообразующая способность раствора – количество пены, выражаемое ее объемом (мл) или высотой столба (м), которое образуется из заданного постоянного объема пенообразующего раствора при соблюдении некоторых стандартных условий пенообразования в течение постоянного времени;

2) кратность пены, которая представляет собой отношение объема пены к объему раствора, пошедшего на ее образование;

3) стабильность (устойчивость) пены – ее способность сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать синерезису. Часто в качестве меры стабильности используют время существования («жизни») выделенного элемента пены (отдельного пузырька или пленки) или определенного объема пены;

4) дисперсность пены, которая может быть охарактеризована средним размером пузырьков, распределением их по размерам или поверхностью раздела «раствор–газ» в единице объема пены.

Пены широко используют в промышленности, строительстве, пожаротушении, фармацевтическом производстве, косметологии, кулинарии. В медицине пена как лекарственная форма используется как для наружного применения («Пантенол»), так и для лечения гинекологических заболеваний, а также язвенного колита («Салофальк»).

Примеры решения задач

Пример 15.1

Вычислить высоту над поверхностью Земли, на которой концентрация частиц сажи в аэрозоле (дым) уменьшится в 2 раза. Радиус частиц сажи составляет $1 \cdot 10^{-8}$ м, плотность вещества равна $1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотностью воздуха пренебречь, температура равна 293 К.

Решение

Используем формулу (15.2):

$$\ln \frac{C_0}{C} = \frac{l(\rho - \rho_0)Vg}{kT}.$$

Учитывая, что $C = 0,5C_0$, подставим все исходные данные в формулу и получим:

$$\ln 2 = \frac{l \cdot 1,2 \cdot 10^3 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (10^{-8})^3 \cdot 9,81}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293};$$

$$l = 0,05 \text{ м.}$$

Пример 15.2

Вычислить коэффициент диффузии высокодисперсного аэрозоля с радиусом частиц $5,5 \cdot 10^{-8}$ м при температуре 298 К, если вязкость воздуха равна $1,75 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м².

Решение

Коэффициент диффузии D можно определить по уравнению Эйнштейна (12.2):

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

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5,5 \cdot 10^{-8}} = 2,27 \cdot 10^{-10} \text{ (м}^2\text{/с)}.$$

Пример 15.3

Вычислите средний сдвиг частиц эмульсии с радиусом $5,0 \cdot 10^{-6}$ м за 1 секунду при температуре 298 К, если вязкость среды при данной температуре равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ (Н·с)/м².

Решение

Средний сдвиг частицы вычисляем по уравнению Эйнштейна–Смолуховского (12.3):

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}.$$

Коэффициент диффузии определяем по уравнению (12.2):

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 \cdot 10^{-6}} = 3,97 \cdot 10^{-14} \text{ (м}^2\text{/с)}.$$

$$\Delta x = \sqrt{2 \cdot 3,97 \cdot 10^{-14} \cdot 1} = 2,82 \cdot 10^{-7} \text{ (м)}.$$

Пример 15.4

Как изменится поверхностная энергия Гиббса, если радиус капель водяного тумана увеличился в 10 раз?

Решение

Воспользуемся формулой (10.1):

$$G = \sigma S, \quad S = 4\pi r^2 N,$$

где σ – поверхностное натяжение, или удельная поверхностная энергия;

S – площадь поверхности раздела фаз;

N – число капель.

Пусть общий объем водяных капель равен V , объем одной капли равен $(4/3)\pi r^3$, тогда:

$$N_1 = \frac{V}{V_1} = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r_1^3}; \quad N_2 = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r_2^3};$$

$$\frac{G_2}{G_1} = \frac{\sigma \cdot S_2}{\sigma \cdot S_1} = \frac{4\pi r_2^2 N_2}{4\pi r_1^2 N_1} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{1}{10}.$$

Таким образом, при увеличении радиуса капль в 10 раз поверхностная энергия уменьшится в 10 раз.

15.5. Задачи

1. Рассчитайте значения ГЛБ по формуле Гриффина, используя табличные значения, для следующих ПАВ:

а) натрия лаурилсульфата $[\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{SO}_3]^- \text{Na}^+$;

б) $(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{10}\text{H}$.

Стабилизаторами каких эмульсий они могут быть?

2. Вычислите средний сдвиг частиц эмульсии с радиусом $r = 6,5 \cdot 10^{-6}$ м за 1 секунду при 288 К, если вязкость среды равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ (Н·с)/м².

3. Вычислите коэффициент диффузии высокодисперсного аэрозоля с радиусом частиц $2 \cdot 10^{-8}$ м при температуре 293 К, если вязкость воздуха равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м².

4. Вычислите и сравните скорости оседания в воздухе частиц аэрозоля хлорида аммония с радиусом 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} м, плотность дисперсной фазы равна $1,5 \cdot 10^3$ кг/м³, плотностью воздуха пренебречь, вязкость воздуха равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с, температура воздуха равна 298 К.

5. Вычислите концентрацию частиц дыма на высоте 2 м, если на исходном уровне их концентрация была $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Средний радиус частиц составляет $1 \cdot 10^{-9}$ м, плотность – $1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, плотностью воздуха пренебречь, температура равна 290 К.

6. Вычислите высоту, на которой концентрация частиц оксида алюминия со средним радиусом $1,2 \cdot 10^{-8}$ будет в 4 раза меньше, чем на дне сосуда. Температура равна 298 К, плотность дисперсной фазы – $4,0 \cdot 10^3$ кг/м³, плотность дисперсионной среды равна $1,0 \cdot 10^3$ кг/м³.

7. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензол ($n_1 = 1,501$) в воде и н-пентан ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

8. Радиус капль водяного тумана увеличился в 50 раз. Как изменится поверхностная энергия, если объем дисперсной системы не изменился?

9. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 3 мл. Определите, как изменилась поверхностная энергия ртути, если первоначальный радиус капль составлял 5 мкм. Поверхностное натяжение ртути равно $480,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

1. Основные понятия термодинамики. Термохимия

1. 519,63 Дж.
2. $A_T = Q_T = 7618$ Дж; $\Delta H = -7618$ Дж; $\Delta U = 0$.
3. $A_p^\circ = 4198,57$ Дж; $Q_p^\circ = \Delta H^\circ = 15028,1$ Дж; $\Delta U = 10829,53$ Дж.
4. 4635,28 Дж.
5. $V = 7,35$ дм³; $T = 223,9$ К.
6. Азот.
7. $T(\text{Ar}) = 1389,19$ К; $T(\text{H}_2) = 748,42$ К.
8. $T = 359,64$ К; $A = 400,37$ Дж.
9. 29667 кДж.
10. $-17,54$ кДж.
11. $-7,64$ кДж/моль.
12. $-16,3$ кДж.
13. 5,35 кДж.
14. 18,7 кДж.
15. увеличилась на 1,27 К.
16. $-118,7$ кДж.
17. а) -250 кДж; б) $-2413,6$ кДж; в) $-1298,8$ кДж.
18. 5334,56 кДж.
19. $-214,78$ кДж.
20. $-66,68$ кДж.
21. 11,72 кДж/моль.
22. $-414,83$ кДж/моль.
23. $-1112,7$ кДж/моль.
24. 1,96 кДж / моль.
25. $-160,00$ кДж/моль.
26. $-185,31$ кДж.
27. 490,59 кДж.
28. $\Delta H_{r,T}^\circ = -59320 + 23,206(T - 298) - 19,70 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) + 51,76 \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3) + 0,33 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$ (Дж).
29. $\Delta H_{r,T}^\circ = -206130 + 65,93(T - 298) + 35,75 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - 5,81 \cdot 10^{-6}(T^3 - 298^3) - 0,71 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$ (Дж).
30. $-313,24$ кДж.
31. 295,8 г.

2. Химическая термодинамика. Направленность процессов

1. 840 кДж.
2. $-28,8$ Дж/К.
3. 0,031 Дж/К.
4. $-28,6$ Дж/К.

5. 40,39 кДж/К.
6. 247,26 Дж/(моль·К).
7. 162,6 Дж/К.
8. 159 кДж/К.
9. 123,26 Дж/К.
10. 61,14 Дж/К.
11. 120,58 Дж/К.
12. $\Delta S_{r,298}^{\circ} = -393,65$ Дж/К; $\Delta G_{r,298}^{\circ} = -2650,74$ кДж.
13. а) $-1303,68$ кДж; б) $-957,88$ кДж.
14. $-161,8$ кДж.
15. а) 79,35 кДж; б) $-28,55$ кДж; в) $-228,42$ кДж.
16. 189,86 кДж.
17. Выше 648 К.
18. $\Delta H_{r,700}^{\circ} = -200$ кДж; $\Delta S_{r,700}^{\circ} = -1,139$ кДж/К; $\Delta G_{r,700}^{\circ} = 597,3$ кДж.
19. $\Delta G_{r,298}^{\circ} = 56,26$ кДж; $\Delta G_{r,1000}^{\circ} = -368,1$ кДж.
20. $\Delta G_{r,298}^{\circ} = -70$ кДж; выше 343 К.
21. 9,47 кДж.
22. $\Delta G_{r,298}^{\circ} = 4,35$ кДж; реакция не будет протекать самопроизвольно;
 $\Delta S_{r,298}^{\circ} = 283,65$ Дж/К.
23. $\Delta H_{r,298}^{\circ} = -1479,17$ кДж; $\Delta G_{r,298}^{\circ} = -1654,96$ кДж.
24. а). $-220,76$ кДж; б). -2820 кДж; в). $-248,83$ кДж.

3. Термодинамика химического равновесия

1. 73,9 %.
2. $K_p = 64,8$; $[H_2] = 0,7$ моль/л; $[I_2] = 0,5$ моль/л.
3. $K_p = 3,56 \cdot 10^{-2}$ кПа $^{-1}$; $K_C = 2,96 \cdot 10^2$ (моль/л) $^{-1}$.
4. $\Delta G_{r,298}^{\circ} = 592,32$ кДж; $K_p = 3 \cdot 10^{-104}$ кПа $^{-1}$
5. $K_C = 33,8$ моль/л; $K_p = 2,17 \cdot 10^5$ кПа.
6. $K_C = 1,39$ моль/л; $K_p = 3,74 \cdot 10^3$ кПа.
7. Реакция не протекает самопроизвольно.
8. $\Delta G_{r,350}^{\circ} = -40,333$ кДж.
9. $K_p = 0,93$; $\Delta H = -34,58$ кДж.
10. $K_p = 1,3$ кПа $^{-1}$.
11. $[H_2] = 0,58$ моль/л; $[Cl_2] = 4,08$ моль/л; $[HCl] = 10,92$ моль/л;
 $\Delta G < 0$, реакция протекает в прямом направлении.
12. $[A] = 0,4$ моль/л; $[B] = 1,6$ моль/л.
13. $[H_2] = 37,5$ %; $[I_2] = 6,25$ %; $[HI] = 56,25$ %.
14. $K_p = 7,98$ кПа; $K_C = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
15. $K_p = 4,05 \cdot 10^{-9}$ кПа $^{-1}$.
16. $\Delta H = 83,62$ кДж/моль.
17. $x_i(A) = 8,2$ %; $x_i(B) = 26,0$ %; $x_i(C) = 19,2$ %; $x_i(D) = 46,6$ %;
 $K_C = 17,43$ (моль/л) $^{-1}$; $\Delta G_{r,250}^{\circ} = 10,470$ кДж.

18. $K_p = 0,38$; $K_C = 0,38$.
19. В прямом направлении.
20. $\Delta S_{r,298}^\circ = -84,23$ Дж/К; $K_C = 0,083$ (моль/л)²; $\Delta G_{r,310}^\circ = 6,4$ кДж; реакция протекает в прямом направлении.
21. $K_C = 19$; $\Delta G_{r,310}^\circ = -7,6$ кДж/моль.
22. Реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении.
23. Реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении.
24. $\Delta G_{r,298}^\circ = 397$ кДж.

4. Термодинамика фазовых равновесий

1. $\Phi = 1$; $f = 3$.
2. $\Phi = 2$; $k = 2$; $f = 2$.
3. 458,5 К.
4. 332 мм рт. ст.
5. 354,15 К.
6. 0,00034 К.
7. 35,48 мм рт. ст.; 109,64 мм рт. ст.
8. Уменьшится на 0,738 К.
9. 4,583 кДж.
10. 8,62 кДж/моль.
11. $\Phi = 2$; $f = 1$.
12. 60 % Вi, 40 % Cd.
13. 385,42 г.
14. 586,61 К.
15. 75 г Вi.
16. Расплав: 27 % метилстеарата, 73 % парафина; твердая фаза – 25,9 г парафина. 385,42 г.
17. Твердая фаза: 67 % Ni, 33 % Cu; расплав: 53 % Ni, 47 % Cu. 586,61 К.

5. Фазовые равновесия растворов

1. 13,3 г.
2. $6,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. 23,59 г/л.
4. 80 %.
5. 27 мл; 35,7 мл; 39,6 мл.
6. 1) 62 % CCl₄, $t = 64$ °С; 2) кипит 2 смеси (15 % CCl₄, 85 % C₂H₅OH) и (90 % CCl₄ – 10 % C₂H₅OH); 3) 30 моль C₂H₅OH.
7. 0,588 г H₂O.
8. 29,95 кПа; 63,47 % CHCl₃, 36,53 % CCl₄.
9. Состав пара: 80,25 % C₂H₄Br₂, 20 % C₂H₄Br₂; состав раствора: 46,72 % C₂H₄Br₂, 53,28 % C₂H₄Br₂.
10. 9,411 кПа; 25,84 % C₂H₅OH, 74,16 % CH₃OH.
11. 29,42 кПа; 58 % C₆H₆, 42 % C₇H₈.
12. Состав пара: 70,29 % C₆H₅Br, 29,71 % C₆H₅Cl;

состав раствора: 55,73 % C_6H_5Br , 44,27 % C_6H_5Cl .

13. 82,7 %; 0,0345 моль.
14. 0,84 кг.
15. 6,36 кг.
16. 5,67 кг.
17. 932,4 г ацетона.
18. 1,286 кг ацетона.
19. 252 г.
20. 14,8 % нафталина; 85,2 % воды.
21. $M = 112,5$ г/моль; $p = 208,2$ мм рт.ст.
22. 1 : 2,5.
23. В 3 раза больше.

6. Свойства растворов неэлектролитов и электролитов

1. 2297 кПа.
2. 272,17 К или $-0,83$ °С.
3. 181,4 г/моль.
4. C_7H_{16} .
5. 8 атомов.
6. 270 К.
7. 66,67 %.
8. $4,3 \cdot 10^{-4}$.
9. 744,4 кПа.
10. 51,1 %.
11. 89,8 %.
12. 0,054 моль/кг.
13. $I = 0,16$ моль/кг; $a(Cl^-) = 0,15$ моль/л.
14. $y(Ca^{2+}) = 0,45$; $y(Cl^-) = 0,82$.
15. $1 \cdot 10^7$.
16. а) 5, среда кислая; б) 7, среда нейтральная; в) 10, среда щелочная.
17. а) 10^{-8} , 8, среда щелочная; б) 10^{-7} , 7, среда нейтральная; в) 10^{-4} , 4, среда кислая.
18. 12,61
19. 0,97–1,07.
20. 3,12.
21. 14,35.
22. 0,54 мл.
23. 10^{-10} .
24. б).
25. 10^{-6} .
26. а) 4,37; б) 3,02; в) 10,78.
27. $\alpha = 4,6$ %; $pH = 2,64$; $T_{зам} = 272,907$ К; $P_{осм.} = 128,62$ кПа.
28. 0,1067 моль/л.
29. осадок не образуется.
30. $Ca_5(PO_4)_3OH$.
31. Увеличится в 1,5 раза.

7. Электрическая проводимость растворов электролитов

1. $146 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$.
2. Для Sr^{2+} : $59,2 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$, 0,433; для Cl^- : $65,62 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$, 0,567.
3. $\lambda_0 (\text{K}^+) = 63,73 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$; $\lambda_0 (\text{ClO}_4^-) = 59,0 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$.
4. $96,5 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$.
5. а) $2,83 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; б) $8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 8 \cdot 10^{-8}$.
6. 0,244 См/м.
7. $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
8. $\alpha = 4,2 \%$; $K_\delta = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 3,38$.
9. $\alpha = 78 \%$, $\text{pH} = 13,8$.
10. $\alpha = 1,31 \%$, $\text{pH} = 2,88$.
11. 58 %.
12. $128 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$.
13. $125 \text{ (См}\cdot\text{см}^2\text{)/моль}$.
14. $\alpha = 13,4 \%$, $K_\delta = 1,75 \cdot 10^{-5}$.
15. $\lambda = 3,55 \cdot 10^{-4}$; $K_\delta = 1,15 \cdot 10^{-5}$; $\text{pH} = 2,91$.

8. Электродные потенциалы. Электродвижущая сила

1. 1,309 В.
2. 1 моль/л.
3. 0,337 В.
4. 2,217 В; $\Delta G = -427,88 \text{ кДж}$.
5. 10^{127} .
6. 6,86.
7. 0,178 В.
8. 0,774 В.
9. 0,027 В.
10. 0,104 В.
11. 0,316 В.
12. 0,0295 В.
13. $1,86 \cdot 10^{16}$.
14. 0,516 В.
15. $3,5 \cdot 10^{-42}$.
16. $6,19 \cdot 10^{-19}$.
17. 0,448 В.
18. -0,22 В.
19. 0,646 В.
20. $\Delta H = -52,22 \text{ кДж}$; $\Delta S = 142,82 \text{ Дж}$; $\Delta G = -94,784 \text{ кДж}$.

9. Химическая кинетика и катализ

1. $k = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$; $v = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$.
2. $k = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$; $v = 8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л}\cdot\text{с)}$.
3. В 2,5 раза.
4. 323 К.
5. В 15,6 раз.
6. 1,53; 339 К.

7. 1,88.
8. 3,5 суток.
9. В первом случае.
10. 2738 лет.
11. 314,86 К.
12. 308 К.
13. 45,67 кДж/моль.
14. 10,148 кДж/моль.
15. 29,57 кДж/моль, 39,86 л/(моль·мин).
16. 0,046 и 0,167 л/(моль·мин); 107 кДж/моль.
17. 168,53 кДж, $4,55 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с).
18. 64 г.
19. В 16700 раз.
20. 13,64 мин; 2,27 часа.
21. 3,8 часа; 3,16 сут.
22. 119,53 года.
23. Реакция 2 порядка, 0,0386 л/(моль·с).
24. Реакция 1 порядка.
25. 0,0099 М; 5,5 лет.
26. 22,976 кДж/моль.
27. Каждые 8 часов.
28. 92 суток.
29. 5280 лет.

10. Термодинамика поверхностных явлений. Адсорбция

1. 56 м^2 .
2. 62 м^2 .
3. $S = 10 \text{ м}^2$; $N = 2,73 \cdot 10^{15}$.
4. в 200000 раз.
5. $71,63 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.
6. $63,02 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.
7. $-8,88 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^2$.
8. $K = 2,8$; $1/n = 0,45$.
9. $8,15 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^2$.
10. $K = 3,2$; $n = 0,37$.
11. I – 1,92 г/л или 0,032 моль/л; II – 2,22 г/кг или 0,037 моль/л; III – 10 г/кг или 0,167 моль/л.
12. $K = 0,16$; $1/n = 0,43$.
13. $3 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$.
14. $2,92 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

11. Хроматография

1. 7,85 ммоль/г.
2. 0,2742 г.
3. 6,38 ммоль/г.
4. 554,27 кг катионита и 665,124 кг анионита.

5. 5,93 л.
6. 0,3245 г.
7. 0,694 ммоль/г.
8. 12,44 ммоль/г.
9. 45 %.
10. 15,2; 69,1; 3,5; 12,2 %.
11. 4,6; 7,2 мг/л; 4,7 мг/л.
12. 37,2; 14,4; 48,4 %.
13. 32,3; 46,9; 20,8 %.
14. 12; 8,5; 23,1; 13,5 мг/л.
15. 3,04; 1,9; 6; 0,98; 1,58 мг/л.
16. 508,64; 84,3; 49,7; 287,1 мкмоль/л.
17. 1,01; 1,17; 1,28; 1,34; 1,32; 1,0; 1,46 и 1,58 мг/л.

12. Коллоидные растворы

1. $\{[AgI]_m nI^- (n-x)K^+\}^{x-} xK^+$; к аноду.
2. Больше 20 мл; $\{[BaSO_4]_m nSO_4^{2-} (2n-x)Na^+\}^{x-} xNa^+$.
3. $\{[Cu_3[Fe(CN)_6]_2]_m n[Fe(CN)_6]^{3-} (3n-x)K^+\}^{x-} xK^+$; Na_3PO_4 .
4. $\{[As_2S_3]_m nS^{2-} (2n-x)H^+\}^{x-} xH^+$.
5. Метод замены растворителя.
6. $\{[CuS]_m nCu^{2+} (n-x)SO_4^{2-}\}^{2x+} xSO_4^{2-}$.
7. Меньше 75 мл; $\{[AgCl]_m nCl^- (n-x)K^+\}^{x-} xK^+$.
8. $\{[Al(OH)_3]_m nAl^{3+} (3n-x)Cl^-\}^{x+} xCl^-$; Na_3PO_4 .
9. 110 Па.
10. Больше у первого гидрозоль в 5,5 раз.
11. $7,154 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.
12. $5 \cdot 10^5 \text{ м}$.
13. 0,23.
14. $3,54 \cdot 10^{-2} \text{ В}$.
15. К аноду.
16. 7,8 л/моль; 333 л/моль; $29,85 \cdot 10^3 \text{ моль/л}$.
17. 110 ммоль/л; 6,3 ммоль/л; 0,374 ммоль/л.
18. 3,15 мл.
19. Происходит взаимная коагуляция зольей.
20. В 57 больше для $K_2Cr_2O_7$.
21. $k = 6,66 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{част.} \cdot \text{с})$; $t_{(1/2)} = 74 \text{ с}$.
22. $k = 1,26 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{част.} \cdot \text{с})$; $t_{(1/2)} = 24,6 \text{ с}$.

13. Высокомолекулярные соединения

1. В воде.
2. а) К катоду; б) к аноду; в) к аноду.
3. а) 5; б) 12.
4. $3,8 < \text{pH} < 5,2$.
5. $5,6 \cdot 10^{-4} \%$.
6. 22 г.
7. $205,36 \text{ мин}^{-1}$.

8. $C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\pi = 25$ Па.
9. 16050 г/л.
10. $6,25 \cdot 10^4$ г/моль.
11. 4,37 кПа.
12. $3,8 \cdot 10^5$ г/моль.
13. $9,3 \cdot 10^5$ г/моль.
14. $0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$.
15. $[\eta] = 0,367 \text{ м}^3/\text{кг}$; $M = 113,6 \text{ кг/моль}$.
16. $[\eta] = 0,16 \text{ м}^3/\text{кг}$; $M = 47 \text{ кг/моль}$.
17. $[\eta] = 0,14 \text{ м}^3/\text{кг}$; $M = 38,6 \text{ кг/моль}$.
18. $43,52 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$.
19. $64,8 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$.

14. Растворы поверхностно-активных веществ

1. 1) 22,3; 2) 41; 3) 3,4; 4) 18; 5) 18,3.
2. $1,17 \cdot 10^4 \text{ кг/моль}$.
3. $r = 4,15 \cdot 10^{-8} \text{ м}$; $M = 2,04 \cdot 10^5 \text{ кг/моль}$.
4. $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.
5. 2,8 моль/л.
6. 1) $65,59 \text{ Дж/м}^2$; 2) $60,35 \text{ Дж/м}^2$; 3) $55,78 \text{ Дж/м}^2$; 4) $52,18 \text{ Дж/м}^2$.
7. $10,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.
8. $0,385 \text{ кмоль/м}^3$.

15. Разные классы дисперсных систем (аэрозоли, эмульсии, суспензии, пены, порошки)

1. а) 40; б) 0,625.
2. $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.
3. $5,96 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.
4. $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$; $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$; $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.
5. $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.
6. 0,027 м.
7. В 41 раз больше для эмульсии бензола.
8. Уменьшится в 50 раз.
9. Уменьшилась в 1890 раз.

Основные физические константы

Постоянная Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К);
 $R = 1,987$ кал/(моль·К);
 $R = 0,082$ л·атм/(моль·К).

Ускорение силы тяжести, $g = 9,8$ м/с.

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Число Фарадея $F = 96485$ Кл/моль.

Основные интегралы

$$\int x dx = \frac{x^2}{2} + C;$$

$$\int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + C;$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C;$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + C.$$

Таблица 1 – Термодинамические константы некоторых веществ

Неорганические вещества								
Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^\circ$ кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/мольК	$C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$			$C_{p,298}^\circ$ Дж/мольК
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Ag	кр.	0	0	42,55	23,97	5,27	-0,25	25,44
AgCl	кр.	-126,78	-109,54	96,23	62,26	4,18	-11,30	50,79
AgNO ₃	кр.	-124,52	-33,60	140,92	36,65	189,12	-	93,05
Al	кр.	0	0	28,33	20,67	12,38	-	24,35
Al ₂ O ₃	кр.	-1675,69	-1582,27	50,92	114,55	12,89	-34,31	79,04
Al ₂ (SO ₄) ₃	кр.	-3441,80	-3100,87	239,20	366,31	62,59	-112,47	259,41
BaCO ₃	кр.	-1210,85	-1132,77	112,13	86,90	48,95	-11,97	85,35
BaSO ₄	кр.	-1458,88	-1348,43	132,21	141,42	0,0	-35,27	102,09
Br ₂	ж.	0	0	152,21	75,69	-	-	75,69
C(графит)	кр.	0	0	5,74	16,86	4,77	-8,54	8,54
CO	г.	-110,53	-137,15	197,55	28,41	4,10	-0,46	29,14
CO ₂	г.	-393,51	-394,37	213,66	44,14	9,04	-8,54	37,11
COCl ₂	г.	-219,50	-205,31	283,64	67,15	12,03	-9,04	57,76
CaC ₂	кр.	-59,83	-64,85	69,96	68,62	11,88	-8,66	62,72
CaCO ₃	кр.	-1206,83	-1128,35	91,71	104,52	21,92	-25,94	83,47
CaO	кр.	-635,09	-603,46	38,07	49,62	4,52	-6,95	42,05
Ca(OH) ₂	кр.	-985,12	-897,52	83,39	105,19	12,01	-19,00	87,49
CaSO ₄	кр.	-1436,28	-1323,90	106,69	70,21	98,74	-	99,66
Cl ₂	г.	0	0	222,98	37,03	0,67	-2,85	33,93
CuO	кр.	-162,00	-134,26	42,63	43,83	16,77	-5,88	42,30
CuSO ₄	кр.	-770,90	-661,79	109,20	78,53	71,96	-	98,87
Fe	кр.	0	0	27,15	17,24	24,77	-	24,98
Fe ₂ O ₃	кр.	-822,16	-740,34	87,45	97,74	72,13	-12,89	103,76
H ₂	г.	0	0	130,52	27,28	3,26	0,50	28,83
HF	г.	-273,30	-275,41	173,67	26,90	3,43	1,09	29,14
H ₂ O	г.	-241,81	-228,61	188,72	30,00	10,71	0,33	33,61
H ₂ O	ж.	-285,83	-237,23	69,95	39,02	76,64	11,96	75,30
HCl	г.	-92,31	-95,30	186,79	26,53	4,60	1,09	29,14
HNO ₃	ж.	-173,00	-79,90	156,16	-	-	-	109,87
H ₃ PO ₄	кр.	-1279,05	-1119,20	110,50	49,83	189,24	-	106,06
H ₂ S	г.	-20,60	-33,50	205,70	29,37	15,40	-	33,44
H ₂ SO ₄	ж.	-813,99	-690,14	156,90	156,90	28,30	-	138,91
K	кр.	0	0	64,18	5,61	81,17	-	29,58
K ₂ CO ₃	кр.	-1150,18	-1064,87	155,52	80,29	109,04	-	114,44
KOH	кр.	-424,72	-379,22	79,28	42,66	76,96	-	65,60
Mg	кр.	0	0	32,68	22,30	10,63	-0,42	24,89
MgO	кр.	-610,0	-568,90	26,75	42,59	7,28	-6,19	37,41
MgO	кр.	-601,49	-569,27	27,07	48,98	3,14	-11,44	37,20
Mg(OH) ₂	кр.	-924,66	-833,75	63,18	46,99	102,85	-	76,99
MgCO ₃	кр.	-1095,85	-1012,15	65,10	77,91	57,74	-17,41	76,11
N ₂	г.	0	0	191,50	27,88	4,27	-	29,12
NH ₃	г.	-45,94	-16,48	192,66	29,80	25,48	-1,67	35,16
N ₂ O	г.	82,01	104,12	219,83	45,69	8,62	-8,53	38,62
NO	г.	91,26	87,58	210,64	29,58	3,85	-0,59	29,86
NO ₂	г.	34,19	52,29	240,06	41,16	11,33	-7,02	36,66
NH ₄ Cl	кр.	-314,22	-203,22	95,81	-	-	-	84,10
Na	кр.	0	0	51,21	16,82	37,82	-	28,24
NaOH	кр.	-426,35	-380,29	64,43	7,34	125,0	13,38	59,66

Продолжение таблицы 1

Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}° , $\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$	$C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			$C_{p,298}^{\circ}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
O ₂	г.	0	0	205,04	31,46	3,39	-3,77	29,37
NH ₃	г.	-45,94	-16,48	192,66	29,80	25,48	-1,67	35,16
N ₂ O	г.	82,01	104,12	219,83	45,69	8,62	-8,53	38,62
NO	г.	91,26	87,58	210,64	29,58	3,85	-0,59	29,86
NO ₂	г.	34,19	52,29	240,06	41,16	11,33	-7,02	36,66
NH ₄ Cl	кр.	-314,22	-203,22	95,81	—	—	—	84,10
Na	кр.	0	0	51,21	16,82	37,82	—	28,24
NaOH	кр.	-426,35	-380,29	64,43	7,34	125,0	13,38	59,66
O ₂	г.	0	0	205,04	31,46	3,39	-3,77	29,37
P(белый)	кр.	0	0	41,09	23,82	—	—	23,82
S(ромб.)	кр.	0	0	31,92	22,68	—	—	22,68
SO ₂	г.	-296,90	-300,21	248,07	46,19	7,87	-7,70	39,87
SO ₃	г.	-395,85	-371,17	256,69	64,98	11,75	-16,37	50,09
ZnCl ₂	кр.	-415,05	-369,39	111,46	60,67	23,01	—	67,53
ZnS	кр.	-205,18	-200,44	57,66	49,25	5,27	-4,85	45,36
Органические вещества								
Вещество	Состояние	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}° , $\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$	$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2$			$C_{p,298}^{\circ}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}$
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH ₄	г.	-74,85	-50,85	186,27	14,32	74,66	-17,43	35,71
CH ₃ OH	г.	-201,00	-162,38	239,76	15,28	105,20	-31,04	44,13
C ₂ H ₂	г.	226,75	209,21	200,82	26,44	66,65	-26,48	43,93
C ₂ H ₄	г.	52,30	68,14	219,45	11,32	122,01	-37,90	43,56
C ₂ H ₆	г.	-84,67	-32,93	229,49	1,72	270,75	-57,85	73,51
C ₂ H ₅ OH	ж.	-276,98	-174,15	160,67	—	—	—	111,96
CH ₃ COH	г.	-166,00	-132,95	264,20	13,00	153,50	-53,70	54,64
CH ₃ COOH	ж.	-486,09	-389,36	159,83	—	—	—	123,43
C ₃ H ₈ O ₃ глицерин	ж.	-668,60	-477,07	204,47	—	—	—	223,01
C ₄ H ₈ O ₂ этилацетат	ж.	-479,03	-332,74	259,41	—	—	—	169,87
C ₄ H ₈ O ₂ масляная к-та	ж.	-524,30	-376,69	255,00	—	—	—	177,82
C ₄ H ₂ O ₄ щавелевая к-та	кр.	-829,94	-701,73	120,08	—	—	—	109,00
C ₃ H ₆ O ₃ молочная к-та	aq.	-686	-539	222	—	—	—	—
C ₄ H ₄ O ₄ фумаровая к-та	кр.	-811,07	-653,65	166,10	—	—	—	141,84
CO(NH ₂) ₂ мочевина	кр.	-333,17	-197,15	104,60	—	—	—	93,14
C ₂ H ₅ NO ₂ глицин	кр.	-524,67	-366,84	109,20	—	—	—	100,42
C ₆ H ₁₂ O ₆ глюкоза	aq.	-12680	-917	269,5	—	—	—	218,9

Таблица 2 – Стандартные теплоты сгорания веществ

Соединение			$-\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль
Формула	Название	Агрегатное состояние	
H ₂	Водород	г.	285,83
C	Углерод	графит	393,51
CO	Оксид углерода (II)	г.	282,92
CS ₂	Сероуглерод	ж.	1075,29
H ₂ S	Сероводород	г.	578,98
CH ₄	Метан	г.	890,31
CH ₃ Cl	Хлорметан	г.	759,94
CH ₂ O	Метаналь	г.	561,07
CH ₃ I	Иодметан	ж.	810,44
CH ₃ OH	Метанол	ж.	726,60
CO(NH ₂) ₂	Мочевина	к.	632,20
C ₂ H ₆	Этан	г.	1559,88
C ₂ H ₂	Ацетилен	г.	1299,63
C ₂ H ₄	Этилен	г.	1410,97
C ₂ H ₅ OH	Этанол	ж.	1370,68
C ₂ H ₅ OH	Этанол	г.	1412,86
C ₂ H ₄ (OH) ₂	Этиленгликоль	ж.	1192,86
C ₃ H ₈	Пропан	г.	2220,03
C ₃ H ₈ (OH) ₃	Глицерин	ж.	1661,05
C ₄ H ₈ O ₂	Этилацетат	ж.	2246,39
C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅	Диэтиловый эфир	г.	2726,71
CH ₃ COH	Уксусный альдегид	г.	1193,07
CH ₃ COOH	Уксусная кислота	ж.	874,58
C ₆ H ₆	Бензол	ж.	3301,51
C ₇ H ₈	Толуол	ж.	3910,28
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная кислота	ж.	3226,70
C ₆ H ₁₂ O ₆	β-глюкоза	кр.	2808,04
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Сахароза	кр.	5646,73
C ₆ H ₅ OH	Фенол	кр.	3063,52
NH ₂ CH ₂ COOH	Глицин	кр.	976,72

Таблица 3 – Интегральные теплоты растворения в воде солей, образующих кристаллогидраты, при 298 К

Вещество	C*	ΔH° , кДж/моль	Вещество	C*	ΔH° , кДж/моль
LiCl	800	-36,53	CuSO ₄	500	-68,37
LiCl·H ₂ O	800	-18,58	CuSO ₄ ·H ₂ O	500	-40,42
LiCl·2H ₂ O	800	-4,06	CuSO ₄ ·5H ₂ O	500	-10,50
LiCl·3H ₂ O	800	8,83	Na ₂ SO ₄	500	11,30
MgSO ₄	400	-87,61	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	500	46,86
MgSO ₄ ·2H ₂ O	400	-46,36	ZnSO ₄	500	-77,28
MgSO ₄ ·4H ₂ O	400	-17,66	ZnSO ₄ ·H ₂ O	500	-42,13
MgSO ₄ ·7H ₂ O	400	15,86	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	500	18,87
BaCl ₂	400	-11,18	Na ₂ HPO ₄	500	-25,94
BaCl ₂ ·2H ₂ O	400	18,74	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	500	47,95

* C – концентрация, равная количеству воды (моль), которое приходится на 1 моль соли.

Таблица 4 – Константы некоторых растворителей

Вещество	$t_{зам}, ^\circ\text{C}$	$K,$ К·кг/моль	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	E К·кг/моль
Бензол	5,53	5,07	80,1	2,57
Вода	0,00	1,86	100,0	0,52
Диоксан	11,3	4,72	101,32	3,2
Диэтиловый эфир	-116,2	1,79	34,5	2,02
Камфора	178,4	39,8	207,4	6,09
Нитробензол	5,85	6,9	211,03	5,27
Уксусная кислота	16,64	3,9	117,8	3,1
Циклогексан	6,5	20,2	81,5	2,75
Этанол	-114,15	–	78,39	1,19

Таблица 5 – Константы диссоциации кислот и оснований K_d (298 К)

Название кислоты	Формула	pK_d	K_d
Азотистая	HNO_2	3,30	$5,10 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	4,00	$9,12 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
Борная	H_3BO_3	9,23	$5,83 \cdot 10^{-10}$
Винная	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	3,00	$9,12 \cdot 10^{-4}$
Гемоглобин	Hh	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
Иодноватистая	HIO	10,60	$2,30 \cdot 10^{-11}$
Молочная	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	3,86	$1,37 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	3,75	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая, K_1	H_3AsO_4	2,22	$6,00 \cdot 10^{-3}$
Мышьяковистая, K_1	H_3AsO_3	9,30	$5,10 \cdot 10^{-10}$
Оксигемоглобин	HhO_2	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
Пероксид водорода, K_1	H_2O_2	11,26	$2,40 \cdot 10^{-12}$
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
Селенистая, K_1	H_2SeO_3	2,62	$2,40 \cdot 10^{-3}$
K_2	HSeO_3^-	8,32	$4,80 \cdot 10^{-9}$
Сернистая, K_1	H_2SO_3	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$
K_2	HSO_3^-	7,20	$6,31 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная, K_1	H_2S	6,96	$1,00 \cdot 10^{-7}$
K_2	HS^-	11,44	$3,63 \cdot 10^{-12}$
Угольная, K_1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,35	$4,45 \cdot 10^{-7}$
K_2	HCO_3^-	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	4,75	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,00	$1,00 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная (орто), K_1	H_3PO_4	2,15	$7,11 \cdot 10^{-3}$
K_2	H_2PO_4^-	7,20	$6,34 \cdot 10^{-8}$
K_3	HPO_4^{2-}	11,90	$1,26 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная	HF	3,18	$6,60 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
Хромовая, K_1	H_2CrO_4	0,96	$1,10 \cdot 10^{-1}$
K_2	HCrO_4^-	6,50	$3,20 \cdot 10^{-7}$
Циановодородная	HCN	9,00	$1,00 \cdot 10^{-9}$

Продолжение таблицы 5

Название кислоты	Формула	pK_0	K_0
Щавелевая, K_1	$H_2C_2O_4$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
K_2	$HC_2O_4^-$	4,30	$5,18 \cdot 10^{-3}$
Аммиака раствор	$NH_3 \cdot H_2O$	4,75	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид бария, K_2	$Ba(OH)_2$	0,73	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид кальция, K_2	$Ca(OH)_2$	1,40	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид лития	$LiOH$	0,17	$6,8 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид свинца (II), K_1	$Pb(OH)_2$	3,02	$9,55 \cdot 10^{-4}$
K_2	$PbOH^+$	7,54	$3,00 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид серебра (I)	$AgOH$	2,30	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид цинка, K_1	$Zn(OH)_2$	4,36	$4,4 \cdot 10^{-3}$
K_2	$ZnOH^+$	8,72	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Таблица 6 - Средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов в водных растворах при 298 К

Электролит	Молярная концентрация (моль/кг)									
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
$AgNO_3$	–	–	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429
$AlCl_3$	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539
$Al_2(SO_4)_3$	–	–	–	–	–	–	0,035	0,023	0,014	0,018
$BaCl_2$	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395
$Ba(OH)_2$	–	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	–	–
$CaCl_2$	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336
$CdCl_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,164	0,101	0,067
CdI_2	–	–	0,490	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,038	0,025
$CdSO_4$	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041
$CoCl_2$	–	–	–	–	–	–	0,522	0,479	0,462	0,531
$Co(NO_3)_2$	–	–	–	–	–	–	0,518	0,471	0,445	0,490
$Cr_2(SO_4)_3$	–	–	–	–	–	–	0,045	0,030	0,019	0,021
$CsCl$	–	–	0,92	0,90	0,86	0,809	0,756	0,694	0,606	0,544
$CuCl_2$	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417
$CuSO_4$	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043
$FeCl_2$	0,89	0,860	0,800	0,750	0,700	0,620	0,520	0,470	0,450	0,510
HBr	0,966	–	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809
$HClO_4$	–	–	–	–	–	–	0,803	0,778	0,769	0,823
HF	0,544	–	0,300	0,334	–	0,106	0,077	0,031	–	0,024
HNO_3	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724
H_2SO_4	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,772	0,657	0,617
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,896	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604
$K_4Fe(CN)_6$	–	–	0,525	0,398	0,305	0,19	0,139	0,100	0,062	–
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,773	0,676	0,645
KNO_3	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,433
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756
$MgCl_2$	–	–	–	–	–	–	0,529	0,489	0,481	0,570
$MgSO_4$	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068	0,049
NH_4Cl	–	–	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603

Продолжение таблицы 6

NH ₄ NO ₃	–	–	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504
NaBr	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657
NaNO ₃	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548
NaOH				0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678
Na ₂ SO ₄	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201
Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11
SnCl ₂	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	–	–	–
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,296	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043
HCOONa	–	–	–	–	–	–	0,778	0,734	0,685	0,661
CH ₃ COONa	–	–	–	–	–	–	0,791	0,757	0,735	0,757
C ₂ H ₅ COONa	–	–	–	–	–	–	0,800	0,772	0,764	0,808

Таблица 7 – Произведение растворимости (ПР)
малорастворимых веществ

Вещество	Формула	ПР
Бромид серебра (I)	AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$
Иодид серебра (I)	AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$
Сульфид серебра (I)	Ag ₂ S	$4,2 \cdot 10^{-50}$
Хлорид серебра (I)	AgCl	$1,73 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$
Сульфат бария	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Карбонат бария	BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$
Хромат бария	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Гидрофосфат кальция	CaHPO ₄	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Фосфат кальция	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
Карбонат кальция	CaCO ₃	$3,7 \cdot 10^{-9}$
Сульфат кальция	CaSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Сульфид кадмия	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
Сульфид меди (II)	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Гидроксид железа (II)	Fe(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$
Гидроксид железа (III)	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$
Сульфид железа (II)	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Гидроксид лития	LiOH	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид магния	Mg(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Гидроксид никеля (II)	Ni(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Сульфид ртути (II)	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Сульфат свинца (II)	PbSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Сульфид свинца(II)	PbS	$6,2 \cdot 10^{-28}$
Иодид свинца (II)	PbI ₂	$8,2 \cdot 10^{-9}$
Хлорид свинца (II)	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Сульфат стронция	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-17}$
Сульфид цинка	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$

**Таблица 8 – Стандартные электродные потенциалы
в водных растворах при 298 К**

Полуреакция (электродная)	E° , В	Полуреакция (электродная)	E° , В
$\frac{1}{2} F_2 + e^- \rightarrow F^-$	+2,870	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2 H_2O$	+1,776	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e^- \rightarrow Hg + Cl^-$	+0,268
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow$ $PbSO_4 + 2 H_2O$	+1,690	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,610	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0$	0,00
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow$ $MnO_2 + 2H_2O$	+1,695	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	-0,126
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow$ $Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,510	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$	-0,136
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow$ $Pb^{2+} + 2 H_2O$	+1,455	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	-0,250
$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	+1,360	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,356
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow$ $2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,356
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	-0,403
$\frac{1}{2} Br_2(ж) + e^- \rightarrow Br^-$	+1,065	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,408
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	+1,09	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	-0,440
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,99	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,447
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2} Hg_2^{2+}$	+0,798	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	-0,763
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	+0,799	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$	-1,180
$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e^- \rightarrow Hg^0$	+0,854	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	-1,662
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$	-2,363
хинон/гидрохинон	+0,699	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La^0$	-2,522
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0,682	$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$	-2,714
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow$ $MnO_2 + 4OH^-$	+0,682	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca^0$	-2,866
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,588	$K^+ + e^- \rightarrow K^0$	-2,925
$\frac{1}{2} I_2 + e^- \rightarrow I^-$	+0,536	$Li^+ + e^- \rightarrow Li^0$	-3,045

**Таблица 9 – Периоды полураспада некоторых радионуклидов,
применяемых в медицине**

Нуклид	$\tau_{1/2}$	Нуклид	$\tau_{1/2}$
^{14}C	5710 лет	^{226}Ra	1600 лет
^{144}Ce	284,4 сут	^{228}Ra	5,76 лет
^{51}Cr	27,703 сут	^{222}Rn	3,824 сут
^{137}Cs	30,17 лет	^{106}Ru	367 сут
^{131}I	8,054 сут	^{90}Sr	28,7 лет
^{192}Ir	74,08 сут	^{95}Zr	64 сут

Таблица 10 – Значения констант K и α Марка–Куна–Хаувинка для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	T, K	K	α
Полистирол	Бензол	293	0,012	0,72
Полибутадиен	Циклогексан	293	0,036	0,70
Поливинилацетат	Ацетон	303	0,010	0,72
Поливиниловый спирт	Вода	298	0,300	0,50
Полиметилметакрилат	Ацетон	298	0,0096	0,69
Полиакриламид	Вода	298	0,0063	0,80

Таблица 11 – Относительные групповые вклады в ГЛБ

Гидрофильные группы	Δ_i	Гидрофобные группы	Δ_i
–OSO ₃ Na	38,7	–CH ₂ –	–0,475
–COOK	21,1	–CH ₃	–0,475
–COONa	19,1	–CH=	–0,475
=N–	9,4	–(CH ₂ –CH ₂ –O)–	–0,15
–NR ₂	9,4	–CF ₃	–0,870
–COOR	2,4	–CF ₂ –	–0,870
COOH	2,1		
–OH	1,9		
–O–	1,3		

Таблица 12 – Числа ГЛБ для некоторых органических жидкостей

Вещество	Число ГЛБ
Ацетофенон	14
Лауриновая кислота	16
Линолевая кислота	16
Монолаурат ангидросорбита (Спан 20)	8,6
Монопальмитат ангидросорбита (Спан 40)	6,7
Тролеат ангидросорбита (Спан 85)	1,8
Оксиэтилированный монолауратангидросорбита (Твин 20)	16,7
Оксиэтилированный пальмитат ангидросорбита (Твин 40)	15,6
Оксиэтилированный моностеарат ангидросорбита (Твин 60)	14,9
Олеиновая кислота	17
Стеариновая кислота	17
Цетиловый спирт	15
Дециловый спирт	14
Лауриловый спирт	14
Касторовое масло	14
Оксиэтилированное растительное масло (Эмульфор)	13,3
Хлорированный парафин	8
Безводный ланолин	12
Ароматическое минеральное масло	12
Парафиновое минеральное масло	10
Минеральные растворители	14
Сосновое масло	16
Пчелиный воск	9
Карнаубский воск	12
Микрокристаллический воск	10
Парафин	10
Ксилол	14

Таблица 13 – Значения ККМ для некоторых ПАВ (Т = 298 К)

Вещество	Формула	ККМ, моль/л
Бромид децилтриметиламмония	$[C_{10}H_{21}N(CH_3)_3]Br$	$6,50 \cdot 10^{-2}$
Бромид додецилтриметиламмония	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Br$	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Бромид гексадецилтриметиламмония	$[C_{16}H_{31}N(CH_3)_3]Br$	$9,20 \cdot 10^{-4}$
Хлорид додециламмония	$[C_{12}H_{25}NH_3]Cl$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Хлорид додецилтриметиламмония	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$	$2,03 \cdot 10^{-2}$
Хлорид додецилпиридиния	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Cl$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Тетрадецилсульфат натрия	$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	$8,30 \cdot 10^{-3}$
Октилсульфат натрия	$C_8H_{17}OSO_3Na$	$1,33 \cdot 10^{-1}$
Деканоат натрия	$C_{10}H_{21}COONa$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
п-Додецилбензолсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_3Na$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
Оксиэтилированный додеканол	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH)_6OH$	$8,70 \cdot 10^{-5}$
Оксиэтилированный деканол	$CH_3(CH_2)_9(OCH_2CH)_6OH$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Додецилдиметиламиноуксусная кислота	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2COOH$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Тетрадецилдиметиламиноуксусная кислота	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2COOH$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Октилсульфат натрия	$C_8H_{17}OSO_3Na$	$1,33 \cdot 10^{-1}$
Деканоат натрия	$C_{10}H_{21}COONa$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
п-Додецилбензолсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_3Na$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
Оксиэтилированный додеканол	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH)_6OH$	$8,70 \cdot 10^{-5}$
Оксиэтилированный деканол	$CH_3(CH_2)_9(OCH_2CH)_6OH$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Додецилдиметиламиноуксусная кислота	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2COOH$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
Тетрадецилдиметиламиноуксусная кислота	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2COOH$	$1,80 \cdot 10^{-4}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Артемов, А. В. Физическая химия: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования /А. В. Артемов. – 4-е изд., перераб. – М.: Издательский центр «Академия», 2013. – 288 с.
2. Беляев, А. П. Физическая и коллоидная химия: учебник / А. П. Беляев, В. И. Кучук; под ред. А. П. Беляева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2014. – 752 с.
3. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. – 456 с.
4. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд, А. З. Книжник. – М.: Высшая школа, 2000. – 398 с.
5. Ершов, Ю. А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем: учеб. / Ю. А. Ершов. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2014. – 352 с.
6. Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: учеб. пособие для техникумов. / О. С. Гамеева. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1974. – 272 с.
7. Захарченко, В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии / В. Н. Захарченко. – М.: Химия, 1978. – 278 с.
8. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
9. Киселева, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – М.: Высшая школа, 1983. – 312 с.
10. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с.
11. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск : БГТУ, 2013. – 294 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое испр. и дополн. /Под редакцией А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. –СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
13. Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 319 с.
14. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие для хим. – технол. спец. вузов / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 7-е изд., стереотипное. – М.: «ИДальянс», 2008. – 527 с.
15. Литвинова, Т. Н. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов / Т. Н. Литвинова [и др.]. – Изд.2-е, испр. и доп. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 429 с.
16. Морозова, Э. Я. Физическая и коллоидная химия : Пособие / Э. Я. Морозова, А. Е. Бедарик, В. В. Горбатов, Б. Д. Юркевич. – Витебск: ВГМУ, 2009. – 336 с.

17. Назаров, В. В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие для вузов / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.

18. Никольский, Б. П. Физическая химия / Б. П. Никольский. – Ленинград: Химия, 1987. – 489 с.

19. Практикум по физической и коллоидной химии : учебное пособие для студентов фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов медицинских институтов / под редакцией проф. К. И. Евстратовой. – М.: Высшая школа, 1990. – 254 с.

20. Парфенов, Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии / Г. С. Парфенов. – М. Учпедгиз, 1960. – 191 с.

21. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для нехим. спец. вузов / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.

22. Сумм, Б. Д. Коллоидная химия: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Б. Д. Сумм. – 4-е изд., перераб. – М.: Издательский центр «Академия», 2013. – 240 с.

23. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии. / Д. А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

24. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 452 с.

25. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб. пособие для вузов / А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина, В. В. Гришин; под ред. А. П. Беляева. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2014. – 288 с.

26. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. спец. вузов / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

УО «ВИТЕБСКАЯ ОРДЕНА «ЗНАК ПОЧЕТА» ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ»

Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины является старейшим учебным заведением в Республике Беларусь, ведущим подготовку врачей ветеринарной медицины, ветеринарно-санитарных врачей, провизоров ветеринарной медицины и зооинженеров.

Вуз представляет собой академический городок, расположенный в центре города на 17 гектарах земли, включающий в себя единый архитектурный комплекс учебных корпусов, клиник, научных лабораторий, библиотеки, студенческих общежитий, спортивного комплекса, Дома культуры, столовой и кафе, профилактория для оздоровления студентов. В составе академии 5 факультетов: ветеринарной медицины; биотехнологический; повышения квалификации и переподготовки кадров агропромышленного комплекса; заочного обучения; довузовской подготовки, профориентации и маркетинга. В ее структуру также входят Аграрный колледж УО ВГАВМ (п. Лужесно, Витебский район), филиалы в г. Речице Гомельской области и в г. Пинске Брестской области, первый в системе аграрного образования НИИ прикладной ветеринарной медицины и биотехнологии (НИИ ПВМиБ).

В настоящее время в академии обучается около 6 тысяч студентов, как из Республики Беларусь, так и из стран ближнего и дальнего зарубежья. Учебный процесс обеспечивают около 330 преподавателей. Среди них 7 академиков и членов-корреспондентов Академии наук, 21 доктор наук, 19 профессоров, более чем две трети преподавателей имеют ученую степень кандидатов наук.

Помимо того, академия ведет подготовку научно-педагогических кадров высшей квалификации (кандидатов и докторов наук), переподготовку и повышение квалификации руководящих кадров и специалистов агропромышленного комплекса, преподавателей средних специальных сельскохозяйственных учебных заведений.

Научные изыскания и разработки выполняются учеными академии на базе НИИ ПВМиБ, 24 кафедральных научно-исследовательских лабораторий, учебно-научно-производственного центра, филиалов кафедр на производстве. В состав НИИ входит 3 отдела: научно-исследовательских экспертиз, биотехнологический, экспериментально-производственных работ. Располагая уникальной исследовательской базой, научно-исследовательский институт выполняет широкий спектр фундаментальных и прикладных исследований, осуществляет анализ всех видов биологического материала (крови, молока, мочи, фекалий, кормов и т.д.) и ветеринарных препаратов, кормовых добавок, что позволяет с помощью самых современных методов выполнять государственные тематики и заказы, а также на более высоком качественном уровне оказывать услуги предприятиям агропромышленного комплекса. Активное выполнение научных исследований позволило получить сертификат об аккредитации академии Национальной академией наук Беларуси и Государственным комитетом по науке и технологиям Республики Беларусь в качестве научной организации.

Обладая большим интеллектуальным потенциалом, уникальной учебной и лабораторной базой, вуз готовит специалистов в соответствии с европейскими стандартами, является ведущим высшим учебным заведением в отрасли и имеет сертифицированную систему менеджмента качества, соответствующую требованиям ISO 9001 в национальной системе (СТБ ISO 9001 – 2009).

www.vsavm.by

210026, Республика Беларусь, г. Витебск, ул. 1-я Доватора, 7/11, факс (0212)51-68-38, тел. 53-80-61 (факультет довузовской подготовки, профориентации и маркетинга); 51-69-47 (НИИ ПВМиБ); E-mail: vsavmpriem@mail.ru.

Учебное издание

Постраш Ирина Юрьевна

**СБОРНИК ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Ответственный за выпуск	И. Ю. Постраш
Технический редактор	Е. А. Алисейко
Компьютерный набор	И. Ю. Постраш
Компьютерная верстка	Е. А. Алисейко
Корректоры	Т. А. Драбо Е. В. Морозова

Подписано в печать 28.11.2017. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать ризографическая.

Усл. п. л. 13,75. Уч.-изд. л. 14,0. Тираж 100 экз. Заказ 1735.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Витебская ордена «Знак Почета»
государственная академия ветеринарной медицины».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/ 362 от 13.06.2014.

ЛП №: 02330/470 от 01.10.2014 г.

Ул. 1-я Доватора, 7/11, 210026, г. Витебск.

Тел.: (0212) 51-75-71.

E-mail: rio_vsavm@tut.by

<http://www.vsavm.by>