

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Восточно-Сибирский государственный университет
технологий и управления»
(ФГБОУ ВПО ВСГУТУ)

Ф.П. Балдынова, А.Т. Бубеев

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

*Рекомендовано Министерством образования и науки
Республики Бурятия в качестве учебно-методического пособия
для студентов вузов и организаций среднего профессионального
образования*

Улан-Удэ
Издательство ВСГУТУ
2014

УДК 541. (078.8)
ББК 24.5:я 73
Б 202

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Восточно-Сибирского государственного университета
технологий и управления

Рецензенты

д-р хим. наук, проф. *Б.Б. Танганов*

д-р хим. наук, проф. *В.В. Хахинов*

Балдынова Ф.П., Бубеев А.Т.

Б 202 Физическая и коллоидная химия: учеб.-метод. пособие. –
Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2014. – 168 с.
ISBN 978-5-8230-490-0

В учебно-методическом пособии изложен теоретический материал курса физической и коллоидной химии, показаны выводы основных уравнений, даны определения понятий, явлений и законов. Каждая часть учебно-методического пособия сопровождается примерами решения типовых задач, контрольными вопросами и задачами для выполнения контрольной работы студентами заочного обучения.

Данное учебно-методическое пособие предназначено для бакалавров заочного обучения технологических направлений.

ISBN 978-5-8230-490-0

ББК 24.5: я 73

© Ф.П. Балдынова, А.Т. Бубеев, 2014

© ВСГУТУ, 2014

Содержание

Общие методические указания	4
Правила оформления контрольной работы	5
Список литературы	7
Часть I. Физическая химия. Введение	8
Тема 1. Основы химической термодинамики и термохимии	8
Тема 2. Химическое равновесие. Фазовое равновесие	20
Тема 3. Свойства разбавленных растворов	29
Тема 4. Растворы электролитов. Электрохимия	39
Тема 5. Химическая кинетика и катализ	44
Тема 6. Физико-химические методы анализа	57
<i>Решение типовых задач</i>	58
<i>Вопросы к контрольным заданиям</i>	65
<i>Задачи к контрольным работам</i>	71
Часть II. Коллоидная химия. Введение	86
Тема 1. Дисперсные системы и поверхностные явления	94
Тема 2. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	104
Тема 3. Электрокинетические свойства дисперсных систем	109
Тема 4. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем	112
Тема 5. Структурированные дисперсные системы	118
Тема 6. Микрогетерогенные системы	126
Тема 7. Коллоидные поверхностно-активные вещества	129
Тема 8. Высокомолекулярные соединения и свойства их растворов	132
Тема 9. Гели	138
<i>Решение типовых задач</i>	141
<i>Вопросы к контрольным заданиям</i>	145
<i>Задачи к контрольным работам</i>	152
Варианты контрольных работ	157
Приложения	160

Общие методические указания

Физическая химия как наука лежит на границе физики, изучающей главным образом энергию и ее превращения, и химии, изучающей вещества и их превращения. Эта наука, используя фундаментальные законы физики, изучает процессы, связанные с превращением вещества и энергии. Физическая химия исследует свойства растворов электролитов и неэлектролитов, электрохимию, фазовые и химические равновесия и химическую термодинамику, скорость и механизм химических реакций, катализ, строение вещества.

Физическая химия со своими методами исследования является теоретической основой прикладных химико-технологических дисциплин, что приводит к тесной связи ее с производством

Коллоидная химия, используя законы физики и физической химии, изучает чрезвычайно распространенные системы, в которых мелко раздробленные частицы одного вещества распределены (диспергированы) в среде другого вещества. К коллоидам относятся суспензии, эмульсии, гели, аэрозоли, пены, порошки, пасты и др.

Также коллоидная химия изучает поверхностные явления. К ним относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз; поверхностные явления, обусловленные различием свойств контактирующих фаз, свойств поверхностного слоя, образованных в результате таких взаимодействий.

Методы физической и коллоидной химии давно перестали быть прерогативой химиков или физиков, они используются специалистами в области биофизики, биохимии, биотехнологии, физиологии, экологии, геологии и других смежных специальностей.

Изучение этих дисциплин способствует переходу от описательного восприятия физико-химических данных к количественным представлениям, к предсказанию протекающих процессов в коллоидных и других реальных системах.

В пособии кратко изложен теоретический материал, даны определения понятий, явлений и законов, в трудно усваиваемых разделах пояснения расширены.

При ответах на теоретические вопросы необходимо изучить рекомендованную литературу с карандашом в руках. Для облегче-

ния вашей работы в учебно-методическое пособие включены примеры решения задач по разделам дисциплины. Эти примеры окажут помощь и при оформлении контрольной работы.

Контрольная работа выполняется в соответствии с шифром зачетной книжки студента. Так, если шифр зачетной книжки 123916, то две последние цифры (в данном случае – 16) означают номер варианта как для контрольной работы 1 по физической химии, так и для работы 2 по коллоидной химии. Таблица вариантов контрольных работ находится в конце данного пособия, а варианты контрольных заданий 1 и 2 расположены в конце разделов по физической и коллоидной химии. В числителе указываются задания по физической химии, в знаменателе – по коллоидной химии.

Правила оформления контрольной работы

Контрольная работа должна содержать титульный лист, список использованной литературы, иметь поля для замечаний преподавателя. В тексте необходимо:

1. Записать номер и полную формулировку каждого конкретного задания.
2. Дать четкие и краткие ответы на теоретические вопросы.
3. При решении задач: записать условия задачи, используемые расчетные формулы в общем виде, пояснить входящие в них величины, после чего проводить вычисления, обосновывая каждое действие и соблюдая при этом соответствие размерностей используемых величин в системе СИ.
4. Строить необходимые графики на миллиметровой бумаге и вклеивать их в работу по ходу текста.
5. В конце работы поставить дату и подпись.

Выполненные контрольные работы направляются студентом на кафедру «Биотехнология» ВСГУТУ. Проверенная контрольная работа, не содержащая серьезных недочетов, подшивается преподавателем с пометкой «На собеседование». Собеседование преподавателя со студентом по выполненной контрольной работе может состояться во время сессии. После этого преподаватель решает вопрос о зачете контрольной работы. Для сдачи экзамена по дисциплине студент должен прослушать курс лекций, выполнить ла-

бораторный практикум, представить преподавателю конспект лекций и защищенную контрольную работу. В случае возникновения вопросов при изучении дисциплины студент должен обратиться к преподавателю за консультацией на кафедру «Биотехнология» ВСГУТУ.

Данное учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой курса, читаемого для бакалавров технологических направлений.

Список литературы

1. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 2009. – 288 с.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия: учеб. для вузов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 704 с.
3. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: курс лекций.– М.: ГЭОТАР-Медиа, 2001. – 384 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. А. Равделя; А. М. Пономаревой. - М.: ТИД "Аз-book", 2009. - 239 с.
5. Балдынова Ф.П., Урханова Л.А. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для вузов. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2007. – 212 с.
6. Балдынова Ф.П. Практикум по физической химии. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2008. – 212 с.
7. Балдынова Ф.П. Поверхностные явления и дисперсные системы – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2010. – 160 с.

Дополнительная литература (для углубленного изучения)

8. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для вузов /А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 2006. – 527 с.
9. Курс коллоидной химии: учебник [для вузов] /Д.А. Фридрихсберг. – Изд. 4-е, испр. и доп. – СПб.: Лань, 2010. – 411 с ил.
10. Физическая химия: Учебник: В 2 кн. / Под ред. К. С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. - Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. - 512 с., Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. - 319 с.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. - 464 с.

Часть I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Введение

Предмет и содержание курса физической химии. Переход от качественной интерпретации химических явлений к количественной оценке протекающих физико-химических процессов. Значение физической химии в профессиональной подготовке бакалавра-технолога.

Тема 1. Основы химической термодинамики

Программа

Предмет химической термодинамики. Основные понятия: термодинамическая система (изолированная, открытая, закрытая), термодинамические параметры системы, функции состояния и функции процесса. Первый закон термодинамики. Понятие внутренней энергии. Энтальпия. Теплоемкость. Закон Гесса – основной закон термохимии. Следствия закона Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (уравнение Кирхгофа).

Второй закон термодинамики. Необратимость самопроизвольных процессов. Понятие обратимости процесса. Теорема Карно-Клаузиуса. Энтропия как связанная энергия системы. Знак изменения энтропии в изолированной системе как критерий вероятности направления процесса.

Характеристические функции. Общие представления о термодинамических потенциалах. Изменение термодинамических потенциалов как критерий вероятности направления химического процесса.

Методические указания

Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений. Для вы-

вода закономерностей химической термодинамики нужно знать начальное и конечное состояние системы, а также внешние условия, при которых протекает процесс (температура, давление и т.п.). Она не позволяет делать какие-либо выводы о внутреннем строении вещества и механизме протекания процессов, ставит и решает следующие задачи:

- 1) составление теплового баланса химического процесса;
- 2) расчет химического равновесия с определением выхода химического продукта в заданных условиях;
- 3) анализ фазовых равновесий.

Объектом изучения термодинамики является *термодинамическая система*, т.е. макроскопический объект, отделенный от окружающей среды реальной или мысленной поверхностью.

Различают три типа термодинамических систем, соответствующие трем статистическим ансамблям Гиббса:

- *изолированные системы*, в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом (микроскопическое распределение Гиббса);

- *закрытые* – существует обмен с окружающей средой энергией, но не веществом (каноническое распределение Гиббса);

- *открытые* – существует обмен с окружающей средой и веществом и энергией, например – живые объекты (макроскопическое распределение Гиббса).

Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих эту систему.

Состояние системы определяется термодинамическими параметрами и функциями. К термодинамическим параметрам относятся переменные величины, которые непосредственно могут быть заданы и измерены: давление p , объем V , температура. Уравнение, описывающее взаимосвязь параметров состояния, называется уравнением состояния. Так, для идеального газа применимо уравнение состояния Менделеева-Клапейрона:

$$p \cdot V = n R \cdot T, \quad (1.1)$$

где n – количество газа; R – универсальная газовая постоянная.

К термодинамическим функциям относятся переменные величины, зависящие от параметров состояния, которые не могут быть непосредственно измерены. Их делят на:

- *функции процесса* (теплота Q и механическая работа W);
- *функции состояния* (энтальпия H , внутренняя энергия U , изобарно-изотермический потенциал G , изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца A), энтропия S , изобарная теплоемкость C_p , изохорная теплоемкость C_v).

Теплота и работа являются формами передачи энергии от системы к внешней среде и обратно. Причем *работа* – передача энергии путем упорядоченного движения молекул под действием определенной силы. *Теплота* – передача энергии за счет хаотического движения молекул от одной системы к другой. *Теплота и работа* (расширение газа, поднятие груза, перенос заряда, изменение поверхностного натяжения и др.), представляющие собой формы передачи энергии, не являются функциями состояния системы, а зависят от пути проведения процесса (поэтому значок полного дифференциала перед W , Q употреблять нельзя, а интеграл от δW и δQ , не являющихся полным дифференциалом, отличен от нуля). Поскольку работа является функцией процесса, ее изменение:

$$\int_{нач.}^{кон} \delta W = \int_{нач}^{кон} p dV \quad (1.2)$$

В основе всех термодинамических выводов лежат первый, второй и третий законы термодинамики.

Первый закон является следствием закона сохранения энергии. Он устанавливает связь между количеством теплоты, полученной ($\delta Q > 0$) или выделенной ($\delta Q < 0$), количеством произведенной ($\delta W > 0$) или затраченной ($\delta W < 0$) работы и изменением внутренней энергии (dU).

Внутренняя энергия – сумма всех видов энергии, присущих данной изолированной системе (включая энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, атомов и атомных групп, энергии химических связей и другие взаимодействия молекул, атомов, ядер, электронов и т.д.). Абсолютное значение этой величины определить невозможно, но можно определить ее изменение при переходе системы из начального состояния в конечное:

$$\int_{нач.}^{кон} dU = U_{кон} - U_{нач.} = \Delta U \quad (1.3)$$

Формулировки первого закона термодинамики:

1. Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а переходит из одной формы в другую.
2. Вечный двигатель первого рода невозможен.
3. Изменение внутренней энергии системы есть количество переданной теплоты Q минус количество совершенной работы W , т.е.:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.4)$$

При равновесном, круговом (циклическом) процессе изменение внутренней энергии равно нулю, так как $U_{нач} = U_{конеч}$. Если же в системе происходит какое-то изменение, то должна измениться и ее внутренняя энергия. В соответствии с законом сохранения энергии при увеличении внутренней энергии нужно сообщить системе дополнительную энергию извне, а при уменьшении – отвести ее от системы. Это количество теплоты можно измерить – *тепловой эффект* какого-либо процесса. Изменить внутреннюю энергию можно и путем совершения работы в окружающей среде. Может происходить одновременно передача теплоты и совершение работы, это выражено в виде уравнения (1.4).

Уравнение (1.4) можно записать в дифференциальном виде:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.5)$$

Например, для процесса, в котором совершается только механическая работа расширения газа, то есть

$$\delta W = p \cdot dV, \quad dU = \delta Q - p \cdot dV \text{ (закрытая система).}$$

Для *изохорного* процесса ($V = \text{const}$), следовательно, $dV = 0$ и работа при этом не совершается, вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии, то есть

$$\Delta U_V = Q_V, \quad \delta Q = dU.$$

Для изолированной системы внутренняя энергия постоянна.

Для *изобарного* процесса ($p = \text{const}$) работа $W = p(V_2 - V_1)$, и тогда уравнение (1.3) можно записать так:

$$\begin{aligned} \Delta U_p &= Q_p - p(V_2 - V_1), \text{ или} \\ Q_p &= \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV). \end{aligned} \quad (1.6)$$

В этом случае не вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии, часть ее расходуется, например, на расширение газа. В термодинамике сумма $(U + p \cdot V)$ обозначается буквой H и названа *энтальпией*:

$$H = U + p \cdot V \text{ или} \quad dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp. \quad (1.7)$$

Энтальпия – функция состояния, как внутренняя энергия, не зависит от пути процесса, характеризует полную энергию системы и «теплосодержание»:

$$\int_{нач.}^{кон} dH = H_{кон} - H_{нач.} = \Delta H. \quad (1.8)$$

Из определения энтальпии следует, что для процесса при постоянном давлении $dp = 0$, $V \cdot dp = 0$:

$$dH = dU + p \cdot dV. \quad (1.9)$$

Изменение энтальпии при постоянном объеме будет иметь следующий вид:

$$\Delta H_v = \Delta U_v.$$

Для изотермических процессов, протекающих при постоянной температуре ($T = \text{const}$ и $U = \text{const}$, $dU = 0$):

$$\delta Q = \delta W, \quad Q = W.$$

Для адиабатического процесса исключен теплообмен системы с окружающей средой ($Q = 0$), тогда

$$\delta W = -dU, \quad W = -\Delta U.$$

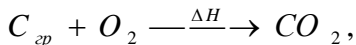
В этих случаях работа становится функцией состояния.

Термохимия – раздел физической химии, который изучает тепловые эффекты химических реакции и физико-химических процессов: кристаллизации, гидратации, растворения и др. Тепловые эффекты реакции – это наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо идущей химической реакции.

Основой термохимии является следствие 1 закона термодинамики – *закон Гесса*: *тепловой эффект химической реакции определяется только природой, составом и агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от возмож-*

ных промежуточных химических стадий, то есть от способа перехода от исходного состояния к конечному (при p - или V -const).

На основе закона Гесса можно определить тепловые эффекты любых реакций: ΔH (при изобарно-изотермических условиях) и ΔU (изохорно-изотермических условиях). Пример:



В этой реакции $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Тепловой эффект реакции может быть рассчитан также по теплоте образования исходных веществ и продуктов. Тепловой эффект при давлении 1 атм и температуре 298 К (стандартные условия), наблюдаемый при образовании одного моля соединения из простых веществ, называется *стандартной теплотой образования* этого соединения.

Тепловой эффект, наблюдаемый при сгорании веществ при давлении 1 атм и температуре 298 К до окислов, устойчивых при этих условиях, называется *стандартной тепловой сгорания*. Устойчивыми окислами при стандартных условиях являются CO_2 и $H_2O_{жидк}$. Стандартные теплоты образования и стандартные теплоты сгорания различных веществ приводятся во всех термодинамических таблицах справочной литературы [9], что позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций. Тогда тепловой эффект реакции, на основании выше сказанного, определяется как:

$$а) \Delta H_{298 K} = \sum n \Delta H^0_{298 K \text{ обр. прод.}} - \sum n \Delta H^0_{298 K \text{ обр. ис}} \quad (1.10)$$

$$б) \Delta H_{298 K} = \sum n \Delta H^0_{298 K \text{ сг. исх.}} - \sum n \Delta H^0_{298 K \text{ сг. прод.}} \quad (1.11)$$

Эти два выражения вытекают из закона Гесса. Индекс 0 у теплоты образования и теплоты сгорания указывает на стандартность условий, n – число молей различных веществ.

В ряде случаев тепловой эффект зависит от температуры. В соответствии с законом Кирхгофа изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкости всех продуктов реакции и теплоемкости исходных веществ:

$$\Delta H = \sum n C_{P(\text{прод})} - \sum n C_{P(\text{исх. вец})}, \quad (1.12)$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Теплоемкостью C называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г (удельная теплоемкость) или 1 моля (молярная теплоемкость) вещества на 1К:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} . \quad (1.13)$$

Различают истинную теплоемкость, т.е. теплоемкость при данной температуре

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1.14)$$

и среднюю теплоемкость, соответствующую конечному интервалу температур

$$\bar{c} = \frac{Q}{\Delta T} . \quad (1.15)$$

В зависимости от условий нагревания тела теплоемкость может быть изобарной (C_p) и изохорной (C_v):

$$C_p = \frac{dH}{dT} , \quad (1.16)$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} . \quad (1.17)$$

Взаимосвязь между C_p и C_v дается уравнением Майера $C_p = C_v + R$, из первого начала термодинамики при $p \cdot dV = R \cdot dT$ для одного моля вещества.

Чтобы показать зависимость теплового эффекта от температуры, продифференцируем уравнение (1.8) учитывая уравнение (1.16):

$$\frac{d(\Delta H^o)}{dT} = \frac{dH^o_{T_2}}{dT} - \frac{dH^o_{T_1}}{dT} = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p . \quad (1.18)$$

Уравнение (1.18) называется уравнением Кирхгофа и формулируется так: *температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен изменению теплоемкости в системе.*

Для вычисления теплового эффекта реакции при заданной температуре T , нужно проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H^o = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^o dT ; \quad (1.19)$$

$$\Delta H^o_{T_2} = \Delta H^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^o dT . \quad (1.20)$$

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость теплового эффекта от температуры описывается уравнением:

$$\Delta U^o_{T_2} = \Delta U^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v^o dT . \quad (1.21)$$

Если ΔC_p зависит от температуры в интервале $(T_2 - T_1)$, то используется интерполяционная формула:

$$\Delta C_p = aT^o + bT^1 + cT^2 + dT^3 , \quad (1.22)$$

где a, b, c, d – эмпирические коэффициенты для данного интервала $(T_2 - T_1)$. Рассчитав ΔC_p , по формуле Майера определяют ΔC_v .

По коэффициентам a, b, c, d для продуктов реакции и исходных веществ, вычисляются $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d$, как суммы соответствующих величин для продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты минус соответствующие значения для исходных веществ. Далее зависимость

$$\Delta C_p = \Delta aT^o + \Delta bT^1 + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \quad (1.23)$$

подставляют под знак интеграла в уравнение (1.20), производят расчет ΔH_T , в соответствии с правилами интегрирования:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \Delta a_{-2}T^{-2} . \quad (1.24)$$

Зависимость теплового эффекта от температуры будет определяться знаком ΔC_p . Если $\Delta C_p > 0$, то ΔH с ростом температуры увеличивается, если же $\Delta C_p < 0$, то с ростом температуры уменьшается.

Второй закон термодинамики. В отличие от первого закона второй закон термодинамики отвечает на вопрос о направлении процессов. Закон имеет несколько формулировок, был впервые сформулирован Клаузиусом: *невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Пере-*

нос теплоты от холодного тела к горячему требует дополнительной затраты работы, которая в конечном итоге переходит в теплоту, поглощаемую горячим телом.

Самопроизвольными называют процессы, которые протекают в системе без затраты энергии извне.

Различают необратимые и обратимые (квазистатические) процессы. *Необратимые* процессы идут самопроизвольно лишь в одном направлении. После протекания этих процессов, сопровождающихся изменениями в системе и окружающей среде, невозможно вернуть одновременно и систему и окружающую среду в исходное состояние.

Обратимыми являются процессы, после которых систему и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние.

Смысл второго закона термодинамики состоит в том, что любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное.

Другими словами, самопроизвольному протеканию процесса способствует увеличение неупорядоченности в системе.

Для характеристики меры *неупорядоченности* используется термодинамическая функция, которая называется *энтропией* S .

Энтропия связана с термодинамической вероятностью системы уравнением Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (1.25)$$

где k – постоянная Больцмана ($k = 13,805 \cdot 10^{-24}$ Дж/град.)

Под термодинамической вероятностью W понимают число микроскопических состояний, соответствующее определенному макроскопическому состоянию системы. Чтобы определить термодинамическую вероятность системы, нужно найти число различных вариантов положений всех частиц системы в пространстве.

Чем больше W , тем хаотичнее система, тем больше величина энтропии. Нагревание вещества приводит к увеличению энтропии, а охлаждение – к уменьшению.

Энтропия является функцией состояния системы и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\Delta Q}{T} . \quad (1.26)$$

Изменение энтропии системы при реакции превышает или равно отношению сообщенной системе тепла на абсолютную температуру:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \text{ или } dS \geq \delta Q / T. \quad (1.27)$$

Единицей измерения энтропии является Дж/К, а единицей мольной энтропии – Дж/(К·моль).

Уравнение (1.27) представляет математическое выражение второго начала термодинамики. В этом уравнении знак неравенства относится к необратимым самопроизвольным процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Фазовые переходы сопровождаются определенным тепловым эффектом, который называется *теплотой фазового перехода* $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, и является изотермическими процессами ($T_{\text{ф.п.}} = \text{const}$). Для фазового перехода одного моля вещества изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.28)$$

Энтропия увеличивается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, а также при испарении жидкости и при сублимации вещества. Противоположные процессы: кристаллизация, конденсация и десублимация, сопровождаются уменьшением неупорядоченности в системе, следовательно, уменьшением энтропии.

При изменении температуры вещества от T_1 до T_2 при постоянном давлении изменение энтропии определяется по формуле:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (1.29)$$

если $C_p = \text{const}$, то

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.30)$$

Для изохорных процессов:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}, \quad (1.31)$$

если $C_v = \text{const}$, то

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.32)$$

Изменение стандартной энтропии ΔS^0 при протекании химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S^0 = \sum (v_i \Delta S^0)_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta S^0)_{\text{исх.}} \quad (1.33)$$

Стандартной энтропией ΔS^0 называется энтропия 1 моля вещества в его стандартном состоянии при $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$. Абсолютные значения стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ приводятся в справочных термодинамических таблицах [9].

Подставляя в уравнение второго начала термодинамики (1.27) величину Q из уравнения первого начала термодинамики (1.5), получим объединенное выражение:

$$TdS \geq dU + PdV \quad (1.34)$$

В изолированных системах внутренняя энергия и объем постоянны, $dU = 0$ и $dV = 0$, тогда получим:

$$dS \geq 0.$$

Знак неравенства относится к необратимым процессам (диффузия, вязкость, теплопроводность и т.д.). При протекании самопроизвольных процессов энтропия увеличивается, т.е. $\Delta S > 0$. При $\Delta S < 0$ самопроизвольное осуществление процесса невозможно, т.е. невозможен переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой. Для равновесного процесса $\Delta S = 0$.

Таким образом, изменение энтропии является критерием самопроизвольной реакции, протекающей в изолированной системе.

Для неизолированной системы критериями возможности самопроизвольного протекания процесса являются:

1) A – изохорно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гельмгольца:

$$A = U - TS. \quad (1.35)$$

Произведение $T \cdot S$ называется *связанной энергией*. Эта та часть внутренней энергии, которая при данной температуре (T) не может быть превращена в работу.

Найдем дифференциал свободной энергии:

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (1.36)$$

Выразим из уравнения (1.36) величину dU и подставим в объединенное уравнение I и II начал термодинамики (1.34):

$$TdS \geq dFA + TdS + SdT + pdV$$

после сокращения получим:

$$dA \leq -SdT - pdV. \quad (1.37)$$

При $V, T = \text{const}$ $dV = 0, dT = 0$:

$$dA \leq 0.$$

При постоянных объеме и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии тела. В условиях равновесия A минимальна и $dA = 0$.

2) G – изобарно-изотермический потенциал:

$$G = H - T \cdot S. \quad (1.38)$$

Продифференцируем уравнение (1.38), учитывая уравнение (1.7):

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Из этого уравнения найдем dU и подставим в уравнение (1.34):

$$dG \leq Vdp - SdT. \quad (1.39)$$

При $p, T = \text{const}$ $dp = 0, dT = 0$:

$$dG \leq 0.$$

При постоянных давлении и температуре самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала. В условиях равновесия значение его становится минимальным и $dG = 0$.

Рассчитав ΔG химической реакции, не проводя эксперимента, можно предсказать возможность протекания реакции:

- если $\Delta G < 0$ – в системе самопроизвольно протекает реакция в прямом направлении;
- если $\Delta G = 0$ – в системе установилось равновесие;

• если $\Delta G > 0$ – в системе самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении.

Следует отметить, что G (энергия Гиббса) и A (энергия Гельмгольца) являются термодинамическими функциями и их изменение зависит только от начальных и конечных состояний системы.

Для несамопроизвольных процессов, т.е. когда невозможен процесс без внешнего подвода энергии, $\Delta G > 0$ и $\Delta A > 0$.

Тема 2. Химическое равновесие. Фазовые равновесия

Программа

Константа химического равновесия, способы ее выражения. Изотерма химической реакции Вант-Гоффа. Зависимость константы равновесия от температуры. Смещение равновесия. Правило Ле-Шателье.

Понятие о гетерогенных системах, фазе, компоненте и степени свободы системы. Условие фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Понятие о диаграммах состояния одно- и двухкомпонентных систем. Их практическое использование.

Методические указания

В соответствии с законом действующих масс для произвольной реакции:



уравнение для скорости прямой реакции можно записать:

$$V_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (1.41)$$

а для скорости обратной реакции:

$$V_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d. \quad (1.42)$$

По мере протекания реакции (1.40) слева направо концентрации веществ A и B будут уменьшаться, и скорость прямой реакции будет падать. С другой стороны, по мере накопления продуктов реакции C и D скорость реакции справа налево будет расти. Наступает момент, когда скорости V_1 и V_2 сравниваются, концентрации всех веществ остаются неизменными и, следовательно:

$$k_1 c_A^a c_B^b = k_2 c_C^c c_D^d, \quad (1.43)$$

откуда

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = (c_c^c c_d^d) / (c_A^a c_B^b). \quad (1.44)$$

Постоянная величина K_c называется *константой равновесия*, она является постоянной только для данной температуры, то есть $K_c = f(T)$.

Если компоненты реакции (1.40) представляют собой смесь идеальных газов, то константа равновесия (K_p) выражается через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (1.45)$$

Уравнения (1.44, 1.45) выражают *закон действующих масс*. Для перехода от K_p и K_c пользуются уравнением состояния

$$p \cdot V = n R \cdot T,$$

и поскольку $c = \frac{n}{v}$, то $p = c RT$. Тогда

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad (1.46)$$

Если реакция идет без изменения числа молей в газовой фазе, т.е. когда $c + d = a + b$, то $K_p = K_c$.

Если реакция (1.40) протекает самопроизвольно при P - и T -const, то изменение энергии Гиббса равно разности между энергией Гиббса продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta G = G_{\text{прод.}} - G_{\text{исх.}} = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B, \quad (1.47)$$

где G_i – мольные энергии Гиббса.

Подставив в уравнение (1.47) значения изобарных потенциалов $\Delta G_T = cG_T^\circ + RT \ln P$, получим для газовой реакции:

$$G = cG_T^\circ + RT \ln \frac{p'_C{}^c p'_D{}^d}{p'_A{}^a p'_B{}^b}, \quad (1.48)$$

где $\Delta G^\circ = cG^\circ_C + dG^\circ_D + aG^\circ_A - bG^\circ_B$, p'_A , p'_B , p'_C , p'_D – начальные неравновесные парциальные давления. При химическом равновесии $\Delta G = 0$, а начальные неравновесные парциальные давления стано-

ваться равновесными $p'_A, p'_B, p'_C, p'_D = p_A, p_B, p_C, p_D$, следовательно, постоянными при данной температуре. В этом случае

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = -RT \ln K_p. \quad (1.48 \text{ а})$$

Подставив в уравнение (1.48а) значение ΔG_T° , получим уравнение:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p'_C p'_D}{p'_A p'_B} - RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

или

$$\Delta G = RT \ln K'_p - RT \ln K_p. \quad (1.49)$$

Уравнение (1.49) называется *уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа*. Это соотношение позволяет определить изменение энергии Гиббса, сопровождающее реакцию (ΔG_T° является постоянной величиной и для стандартного состояния). Константа равновесия K_p связана с изменением стандартной энергии Гиббса выражением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (1.50)$$

Для процессов, протекающих при $T, V\text{-const}$, уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа выражает изменения энергии Гельмгольца:

$$\Delta A = RT \ln \frac{c'_C c'_D}{c'_A c'_B} - RT \ln \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

или

$$\Delta A = RT \ln K'_c - RT \ln K_c. \quad (1.51)$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением *изобары (изохоры) химической реакции Вант-Гоффа* в дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (1.52)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (1.53)$$

Уравнения изобары (изохоры) Вант-Гоффа получили, подставив уравнение изотермы и производную по температуре (1.49) в уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right). \quad (1.54)$$

Для того чтобы производить расчеты с помощью уравнения изобары, его нужно проинтегрировать:

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H dT}{RT^2}. \quad (1.55)$$

Интегрирование уравнения (1.55) в пределах от $K_{p,1}$ при T_1 до $K_{p,2}$ при T_2 приводит к выражению:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (1.56)$$

или

$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \frac{\Delta H}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 T_1}. \quad (1.56 \text{ a})$$

Уравнение (1.56a) позволяет вычислить константу равновесия при одной температуре, если известны константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции.

Уравнение изобары (изохоры) является математическим выражением принципа Ле-Шателье. Это уравнение показывает, что повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермических реакций (реакция идет с поглощением тепла): $\Delta H > 0$ и $dT > 0$, $d \ln K_p > 0$. При экзотермических реакциях с увеличением температуры константа падает, реакция смещается в противоположном направлении: при $\Delta H < 0$ и $dT < 0$, $d \ln K_p < 0$.

Влияние концентрации, общего давления (для системы газов) на химическое равновесие также подчиняется правилу Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, то в ней стимулируются процессы, которые ослабляют влияние этого воздействия.*

Химическая система является *гомогенной* (однофазной), если она физически однородна (например, смесь газов в воздухе). Если система состоит более чем из одной фазы, то она называется

гетерогенной (например, лед вместе с водой). *Фаза* (Φ) – это совокупность однородных частей системы (т.е. одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам), отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Например, лед, жидкая вода, пар – здесь одновременно существуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Условием равновесия двух фаз является равенство химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (1.57)$$

Для вывода этого условия рассматриваем систему из двух фаз α и β , состоящих из i -го числа компонентов. Пусть при постоянных температуре и давлении dn_i молей компонента переходит из фазы α в фазу β , тогда изменение энергии Гиббса каждой фазы таково:

$$dG^\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i, \quad dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i. \quad (1.58)$$

Общее изменение энергии Гиббса системы при указанном перемещении равно:

$$dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i - \mu_i^\alpha dn_i. \quad (1.59)$$

Равновесное состояние системы соответствует минимуму энергии Гиббса; поэтому условием равновесия при T -, p -const будет

$$dG = 0,$$

отсюда $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

Системы могут быть однокомпонентными или многокомпонентными. Число компонентов (K) определяется минимальным количеством веществ, необходимых для образования системы, например, в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ два компонента.

Одним из основных законов физической химии является закон равновесия фаз – *правило фаз Гиббса*. Правило фаз Гиббса связывает число степеней свободы (C) с такими параметрами системы, как число фаз (Φ) и число компонентов (K), из которых состоит система.

По определению число степеней свободы можно рассчитать как разность между числом параметров, которые могут принимать произвольные значения и числом уравнений, которыми они связаны между собой.

Рассмотрим систему, состоящую из Φ фаз и K компонентов. В равновесной системе температура, давление и химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы. Пусть общие температуры и давление будут:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\Phi, \\ p^\alpha &= p^\beta = \dots = p^\Phi, \end{aligned}$$

тогда химические потенциалы, относящиеся к различным фазам и компонентам, можно написать в виде:

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\Phi, \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\Phi, \\ \mu_k^\alpha &= \mu_k^\beta = \dots = \mu_k^\Phi. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Для описания состояния фаз (Φ) системы требуется $\Phi(K-1)$ переменных по составу и две переменные (температура и давление), характеризующие влияние внешних условий на состояние равновесия системы; всего $\Phi(K-1)+2$ переменных.

Число уравнений для каждого компонента будет на единицу меньше числа фаз, находящихся в равновесии, т.е. $(\Phi - 1)$. Поскольку число строк в уравнении (1.60) равно K , то общее число уравнений будет $K(\Phi - 1)$.

По определению, *термодинамическое число степеней свободы = число переменных – число уравнений*

$$C = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2. \quad (1.61)$$

Уравнение (1.61) называется *правилом фаз Гиббса*.

Степень свободы C – это число термодинамических параметров состояния (p , T , концентрация), которые можно изменить, и при этом не изменится число сосуществующих в системе фаз, находящихся в состоянии равновесия. Так, для однокомпонентной системы имеем:

$$C = 3 - \Phi.$$

Если система однородна, то число степеней свободы $C = 2$ и система *бивариантна*, т.е. можно произвольно менять два параметра (p , T) в некоторых пределах, сохраняя то же фазовое состояние. Если в системе могут образоваться сразу две фазы, то $C = 3 - 2 = 1$, система *многовариантна*, т.е. для сохранения фазового равновесия произвольно можно менять либо только T , либо только p . Наконец, если система имеет три фазы, то $C = 0$, система *инвариантна*,

т.е. изменение любого параметра выводит систему из состояния равновесия.

Для наглядного изображения фазовых равновесий в конкретных системах используется графический метод. В простейшем случае используется прямоугольная система координат, где на оси абсцисс откладывается абсолютная температура, а на оси ординат – давление. Такое изображение фазовых равновесий называется *диаграммой состояния*. Внутри диаграммы наносятся точки, отвечающие экспериментально найденным значениям Р и Т, характеризующим, например, фазовые равновесия между двумя фазами.

Кривые испарения, возгонки и плавления на диаграмме состояния воды (рис.1) отвечают процессам перехода вещества из одной фазы в другую в обратимых условиях. Применяя уравнение (1.39) к каждой из фаз, можно написать:

$$\begin{aligned} dG^{\alpha} &= V^{\alpha} dp - S^{\alpha} dT \\ dG^{\beta} &= V^{\beta} dp - S^{\beta} dT. \end{aligned}$$

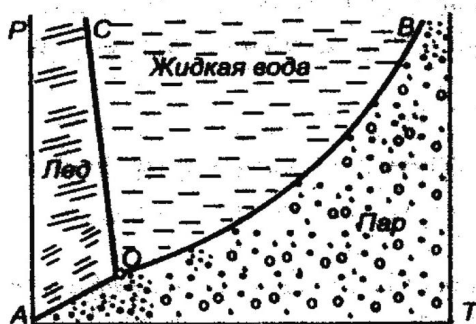


Диаграмма состояния воды

Рис. 1

При равновесии между фазами $\Delta G = 0$, следовательно, $dG^{\alpha} = dG^{\beta}$. Если равны левые части, то приравниваем и правые части этих уравнений, с учетом уравнения (1.28) получим уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{\Delta VT}, \quad (1.62)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – мольная теплота фазового перехода; $T_{\text{ф.п}}$ – температура фазового перехода; ΔV – изменение объема 1 моля вещества в результате фазового перехода; dp/dT – производная давления по температуре, она показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры.

При испарении жидкости или твердого тела теплоту испарения (возгонки) $\Delta H_{\text{исп.}}$, ($\Delta H_{\text{возг.}}$) можно вычислять по уравнению:

$$\Delta H = T \frac{dp}{dT} \Delta V, \quad (1.63)$$

где ΔV – изменение молярного объема при испарении или возгонке. Так как $\Delta H_{\text{исп}} > 0$; $T_{\text{исп.}} > 0$; $\Delta V_{\text{исп.}} = (V_{\text{г}} - V_{\text{конд.}}) > 0$, то $dP/dT > 0$ (для всех веществ).

На диаграмме состояния воды кривая испарения имеет положительный наклон к оси абсцисс.

Если допустить, что пар ведет себя как идеальный газ и что молярным объемом конденсированной фазы можно пренебречь, так как он значительно меньше молярного объема пара. Тогда

$$\Delta V_{\text{исп.}} = V_{\text{г}} - V_{\text{конд.}} \approx V_{\text{г}} = \frac{RT}{p}. \quad (1.64)$$

Подставив это выражение в уравнение Клаузиуса-Клапейрона, получим:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{исп.}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}} p}{RT^2}$$

или, разделив переменные:

$$\begin{aligned} p_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = - \left(\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \\ p_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} &=_{T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right), \end{aligned} \quad (1.65)$$

$$d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT^2} dT,$$

проинтегрируем уравнение, приняв $\Delta H_{\text{исп.}} = \text{const}$:

$$p_{11} \int_{p_{11}}^{p_2} d \ln p =_{T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{RT^2} dT;$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{H_{ucn}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

При неопределенном интегрировании получаем:

$$\ln p = B - \frac{\Delta H_{ucn}}{R} \frac{1}{T},$$

где B – постоянная интегрирования, значение которой можно найти, если известны экспериментальное значение давления насыщенного пара хотя бы при одной температуре и величина теплоты испарения.

В экспоненциальной форме уравнение имеет вид:

$$p = A \cdot e^{\Delta H_{ucn} / RT}. \quad (1.66)$$

В процессе плавления возрастает амплитуда колебаний структурных единиц в кристаллической решетке вокруг положения равновесия. Когда амплитуда превысит среднее межатомное расстояние, начинается переход тела в новое агрегатное состояние – жидкость, пар.

Если считать температуру плавления твердого тела функцией давления, то удобно пользоваться уравнением Клаузиуса-Клапейрона в таком виде:

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_{nl} = \frac{T_{nl} \Delta V_{nl}}{\Delta H_{nl}}, \quad (1.67)$$

где $\Delta V_{пл.} = V_{ж} - V_{тв.}$ – изменение объема при плавлении, $\Delta H_{пл.}$ – теплота плавления.

$$\Delta H_{nl} > 0; T_{nl} > 0.$$

Если $(V_{жс} - V_{твс}) > 0$, $\left(\frac{dT}{dp} \right)_{nl} > 0$, это неравенство выполняется

для большинства веществ, так как в жидкости, по сравнению с твердым веществом, молекулы связаны друг с другом менее прочно, следовательно, 1 моль вещества ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) будет занимать больший объем.

Если $(V_{жс} - V_{твс}) < 0$, $\left(\frac{dT}{dp} \right)_{nl} < 0$, это неравенство выполняется

для H_2O , Bi .

Для воды неравенство $V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}$ объясняется тем, что лед, благодаря водородным связям, имеет ажурную тетраэдрическую структуру, которая при плавлении разрушается, и освободившиеся молекулы заполняют пустоты, уменьшая тем самым мольный объем. Поэтому кривая плавления на диаграмме состояния воды имеет наклон к оси ординат $(dT/dp)_{\text{пл}} < 0$. Поэтому при повышении внешнего давления температура плавления льда уменьшается.

Тема 3. Свойства разбавленных растворов

Программа

Общая характеристика растворов. Закон Рауля. Температура кипения и замерзания растворов. Системы с отклонениями от закона Рауля. Азеотропные смеси. Законы Коновалова. Перегонка. Правило рычага. Закон распределения и экстракция.

Методические указания

Раствор – это гомогенная система, в которой одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ. Раствор называется *идеальным*, если образование его не сопровождается уменьшением или увеличением объема, а также выделением или поглощением тепла. *Реальные* растворы в связи с явлениями ассоциации, диссоциации, сольватации и др. не обладают упомянутыми выше свойствами, но приближаются к идеальным, если они образованы сходными по химическому составу и физическим свойствам веществами.

Состав раствора обычно выражают в весовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях.

Массовая доля w_i (g_i – количество i -го вещества в г):

$$w_i = g_i / \sum g_i.$$

Мольная доля x_i (n_i – количество i -го вещества в молях):

$$x_i = n_i / \sum n_i.$$

Моляльность m_i – количество i -го компонента (в молях) в 1000 г растворителя:

$$m_i = 1000 n_i / g_i.$$

Молярность c_i – количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора:

$$c_i = n_i / V.$$

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля. Согласно закону Рауля, относительное понижение давление насыщенного пара растворителя пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\left(\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} \right) = N_B, \quad (1.68)$$

где N_B – мольная доля вещества В в растворе; p_A^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; p_A – давление пара растворителя над раствором (при той же температуре).

Если раствор находится в равновесии со своим насыщенным паром, то выполняется условие химического равновесия:

$$\mu^{p-p} A = \mu^{\text{пар}} A,$$

где $\mu^{p-p} A$, $\mu^{\text{пар}} A$ – химические потенциалы компонента А в растворе и паре.

Для идеального раствора i -го компонента справедливо

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i. \quad (1.69)$$

Реальные растворы по своим свойствам отличаются от идеальных. При образовании этих растворов наблюдается отклонение от закона Рауля. При небольших концентрациях справедливо соотношение:

$$p_A = p_A^0 N_A \text{ (при } T\text{-const)}, \quad (1.70)$$

где $N_A = n_A / (n_A + n_B)$.

Известно, что жидкость закипает при той температуре, при которой давление насыщенного пара сравнивается с внешним давлением. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения раствора. Повышение температуры кипения ΔT_k пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (C_m):

$$\Delta T_{\text{кин}} = T_{\text{кин}} - T_{\text{кин}}^0 = K_{\text{эб}} \cdot C_m \quad (1.71)$$

где T^0 – температура кипения чистого растворителя, T – температура кипения раствора; $K_{эб}$ – эбуллиоскопическая постоянная. Эбуллиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и определяется по следующей формуле:

$$K_{эб} = \frac{RT_{кип}^2 M_A}{\Delta H_{исп} 1000}, \quad (1.72)$$

где M_A – молярная масса растворителя; $\Delta H_{исп}$ – молярная теплота испарения чистого растворителя.

Для воды $K_{эб}$ равна 0,52 град кг/ моль.

Для раствора, содержащего g_2 граммов растворенного вещества, молярной массой M_2 , в g_1 граммах воды, моляльность раствора рассчитывается по формуле

$$m = \frac{g_2 1000}{M_2 g_1}. \quad (1.73)$$

Тогда температура кипения раствора определяется по формуле:

$$T_{кип} = T_{кип}^0 + K_{эб} \frac{g_2 1000}{M_2 g_1}, \quad (1.74)$$

где $T_{кип}^0$ – температура кипения чистой воды, значение ее приведено в справочниках [9].

Если не известна молярная масса растворенного вещества (M_2), то ее находят по формуле:

$$M_2 = \frac{K_{эб} g_2 1000}{\Delta T_{кип} g_1}, \quad (1.75)$$

где $\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$ находят экспериментальным путем.

Метод исследования, основанный на экспериментальном определении температуры кипения раствора, называется *эбуллиоскопическим*.

Присутствие растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора. Величина $\Delta T_{зам}$ тоже пропорциональна моляльной концентрации раствора (C_m):

$$\Delta T_{зам} = T_{зам}^0 - T_{зам} = K_{зам} \cdot C_m, \quad (1.76)$$

где $K_{зам}$ – криоскопическая постоянная; $T_{зам}^0$ – температура замерзания чистого растворителя; $T_{зам}$ – температура замерзания раствора.

Криоскопическая постоянная не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от его концентрации, а определяется свойствами чистого растворителя:

$$K_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 M_A}{\Delta H_{\text{пл}} 1000}, \quad (1.77)$$

M_A – молярная масса растворителя, г/моль;

$\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная теплота плавления чистого растворителя.

Ее физический смысл заключается в том, что она численно равна $\Delta T_{\text{зам}}$ раствора, моляльность которого равна 1 моль на 1 кг растворителя.

Для воды как наиболее распространенного растворителя

$$K_{\text{воды}} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot 273,2^2 \text{град}^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{6009,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot 1000} = 1,86 \frac{\text{град} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

К любым жидким смесям (идеальным и неидеальным) применим первый закон Коновалова: *пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, добавление которого к жидкости повышает общее давление пара (или снижает температуру кипения)*. Поэтому при испарении раствора пар является обогащенным более летучим компонентом, а жидкость обогащается менее летучим. На различие в составе пара и жидкостей в двухкомпонентных системах основано разделение их с помощью перегонки. Повторяя процесс перегонки, можно получить практически чистые компоненты.

Для растворов, значительно отклоняющихся от закона Рауля, на кривых «давления пара – состав» появляется максимум или минимум. К таким системам применим второй закон Коновалова: *в экстремальных точках состав пара совпадает с составом жидкости*. Растворы, отвечающие по составу этим экстремальным точкам, называются *азеотропными*, и разделить их перегонкой нельзя.

При изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений, и т.д. встречается равновесие «твердое вещество – жидкость». График зависимости температур начала и конца кристал-

лизации твердых веществ от состава системы называется *диаграммами плавкости*.

Диаграммы плавкости строятся на основании результатов термического анализа, который заключается в наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей. Изломы на кривых охлаждения (графиках в координатах «температура-время») показывают изменение числа фаз в системе.

Основные типы диаграмм плавкости для бинарных систем:

- диаграмма с простой эвтектикой;
- диаграмма с конгруэнтно плавящимися химическими веществами (т.е. плавящиеся без разложения);
- диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими веществами. Плавление называется инконгруэнтным, если состав жидкости не совпадает с составом твердого вещества, из которого данная жидкость образовалась;
- диаграммы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.

Диаграммы с простой эвтектикой представляют бинарные системы, в которых вещества неограниченно смешиваются в жидком состоянии, образуя гомогенный (однофазный) раствор и практически не растворяются в твердом состоянии, образуя гетерогенную систему из твердых фаз.

Рассмотрим анализ диаграммы на примере системы из веществ А и В. Расплавим чистое вещество А и будем его равномерно охлаждать, фиксируя температуру. Нанеся эти данные на график, получим кривую охлаждения (рис. 2). Кривая охлаждения любого чистого вещества (однокомпонентная система $K = 1$) будет состоять из трех участков: *ab*, *bc*, *cd*.

Первый участок *ab* соответствует охлаждению чистого жидкого вещества А, так как охлаждение ведется равномерно, то он соответствует прямой линии, наклоненной под определенным углом. Число степеней свободы в такой системе равно: $S = 1 - 1 + 1 = 1$, т.е. температура понижается, но при этом сохраняется жидкая фаза.

Когда в жидкости появятся первые кристаллы, система станет двухфазной (твердая и жидкая фазы), а число степеней свободы: $S = 1 - 2 + 1 = 0$. Следовательно, при охлаждении однокомпо-

нентной системы (чистого вещества) температура не может изменяться, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок (bc).

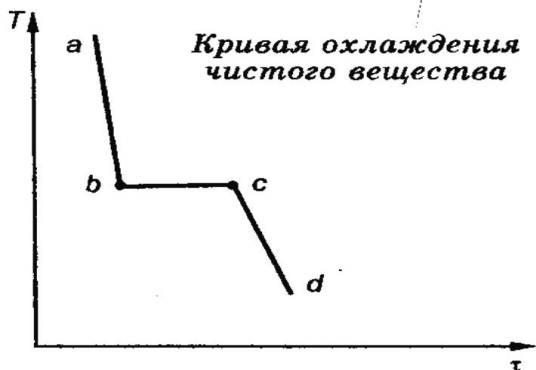


Рис. 2

Охлаждение системы компенсируется теплотой, которая выделяется при кристаллизации. Таким образом, температура горизонтального участка — это температура кристаллизации чистого вещества А.

Когда вся жидкость закристаллизуется, в системе останется одна фаза — твердая, число степеней свободы снова станет равно 1: $C = 1 - 1 + 1 = 1$. Затем будет понижаться температура уже твердого вещества А, но с меньшей скоростью, чем жидкого, — участок *cd* будет более пологим, чем участок *ab*.

Такая же кривая охлаждения соответствует и чистому веществу В, только горизонтальный участок будет наблюдаться при другой температуре (при температуре плавления В).

Теперь к твердому веществу А добавим вещество В, смесь расплавим, получим гомогенный жидкий расплав и будем его охлаждать. Кривая охлаждения будет состоять из четырех участков (рис. 3). Первый участок будет соответствовать охлаждению жидкого расплава: $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

Как только в расплаве появятся кристаллы вещества А ($C = 2 - 2 + 1 = 1$) температура системы будет понижаться уже медленнее из-за того, что при образовании кристаллов выделяется теплота,

замедляющая охлаждение, на кривой появится изгиб, который будет указывать температуру начала кристаллизации. В соответствии с законом Рауля наблюдается понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого жидкого вещества. Следовательно, второй участок относится к охлаждению системы, состоящей из жидкого расплава и кристаллов вещества А. При появлении кристаллов вещества В на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок, температура остается постоянной. После окончания кристаллизации (жидкая фаза исчезает), $\Phi = 2$ (кристаллы А и кристаллы В), наблюдается охлаждение гетерогенной твердой системы: $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

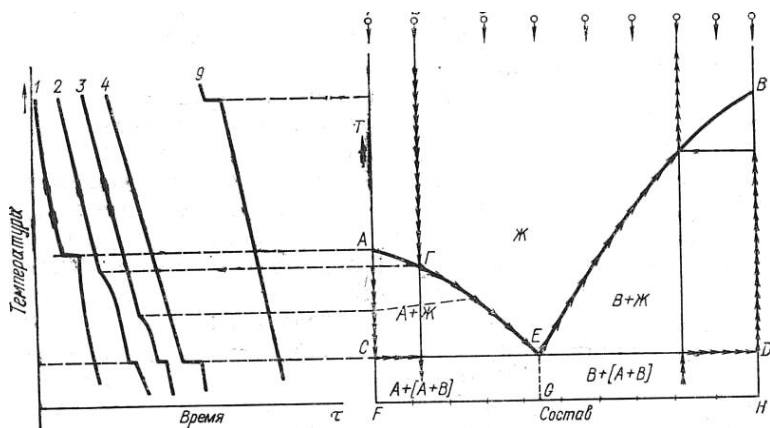


Рис. 3. Диаграмма плавкости неизоморфной бинарной системы

Конец кристаллизации для расплавов всех концентраций отвечает температуре кристаллизации, которая называется температурой эвтектики.

Если нанести температуру начала кристаллизации (линия ликвидус) и конца кристаллизации (линия солидус) на график в координатах «температура – состав» и соединить, то получим диаграмму плавкости (рис. 3).

Линия ликвидус и линия солидус делят диаграмму на четыре области:

область Ж – гомогенный жидкий расплав;

область А+Ж – гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества А и жидкого расплава переменного состава;

область В+Ж – гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества В и жидкого расплава переменного состава;

область А+(А+В), В+(А+В) – гетерогенная система, состоящая из смеси кристаллов А и В.

Любая точка на диаграмме соответствует одному строго определенному состоянию системы.

Чтобы найти состав сосуществующих фаз, надо через данную точку провести прямую до пересечения с граничными линиями, из точки пересечения опустить перпендикуляр на ось состава – это даст состав фазы.

Диаграмма плавкости позволяет определить не только число фаз и их состав, но и относительные массы фаз, используя правило рычага:

$$\frac{g_{ж}}{g_{тв}} = \frac{t_r r}{r s},$$

где $g_{ж}$ – масса жидкого расплава, г; $g_{тв}$ – масса кристаллов, г.

Отрезки $t_r r$ и $r s$ измеряются на диаграмме (рис. 3а).

Если к двум несмешивающимся жидкостям добавить третий компонент, растворимый в обеих жидкостях, то он распределится между ними в определенном количественном соотношении. Это соотношение есть величина постоянная и называется *коэффициентом распределения К*:

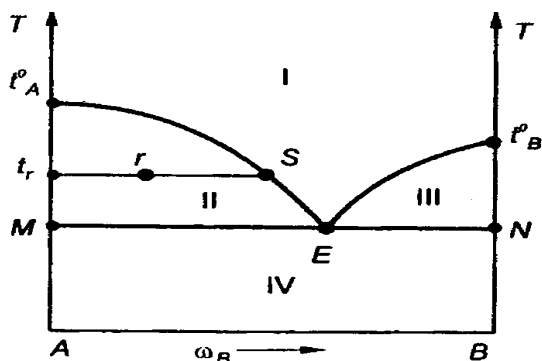
$$K = \frac{C_1}{C_2^n}, \quad (1.78)$$

где C_1 , C_2 – равновесная концентрация распределяющихся веществ и в первой и во второй жидкой фазах, n – эмпирический показатель, который не зависит от концентрации и характеризуется свойствами данных трех компонентов.

Уравнение (1.78) называется *законом распределения Нернста*: *распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ.*

Важным следствием этого закона является *экстрагирование*, т.е. извлечение вещества из раствора подходящим растворителем,

который не смешивается с первым и в то же время растворяет извлекаемое вещество в большем количестве, чем первый.



**Диаграмма плавкости
системы
с простой эвтектикой**

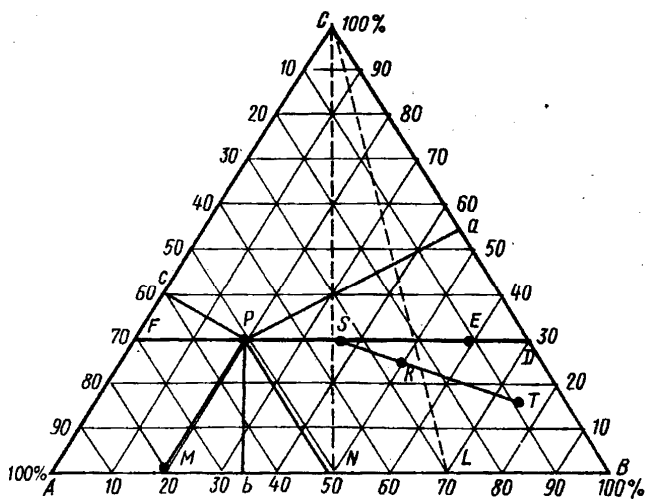
Рис. 3а

С помощью экстракции можно разделять несколько веществ с различающимися коэффициентами распределения. Поэтому экстракция широко используется для извлечения пищевого сырья из растительных тканей, в частности – растворов сахарозы, растительного масла и многих других продуктов и препаратов.

Более концентрированные растворы, содержащие три компонента, удобнее рассмотреть, пользуясь диаграммой, отображающей содержание каждого из компонентов системы. Для этого используют различные формы графиков. Часто пользуются равносторонним треугольником (рис. 4). Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем.

Для определения состава системы при помощи концентраций из рассматриваемой точки на каждую из сторон треугольника опускают перпендикуляры (треугольник Гиббса). Сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, есть величина постоянная, равная высоте треугольника, которую принимают за 100%. Так,

например, точка Р треугольника Гиббса соответствует составу А – 50%, В – 20%, С – 30%.



Равносторонний треугольник концентраций

Рис. 4. Треугольник концентраций трехкомпонентной диаграммы А-В-С

По методу Розебома состав тройной системы определяют по трем отрезкам на одной из сторон треугольника Розебома. Для этого через рассматриваемую точку Р проводят прямые, параллельные двум сторонам треугольника. При этом третья сторона треугольника разбивается на три отрезка, по длине которых определяют состав трехкомпонентной системы в данной точке. Длину стороны равностороннего треугольника принимают за 100%. Например, для точки Р отрезки АМ, МN, и NB на стороне АВ дают соответственно содержание компонентов В – 20%, С – 30% и А – 50%.

Каждая точка на стороне треугольника Розебома соответствует составу двухкомпонентной системы.

Следует отметить три свойства линий внутри треугольника Розебома:

- любая прямая, проходящая через одну из вершин треугольника отвечает постоянному соотношению содержания компонен-

тов, характеризующихся двумя другими вершинами треугольника. Например, CN отвечает одинаковому содержанию компонентов А и В, а прямая CL – соотношению компонентов А и В, равному 3:7;

- прямая, проходящая параллельно одной из сторон треугольника Розебома отвечает постоянному содержанию компонента, характеризующего вершиной треугольника против этой стороны. Например, точки Р и Е на прямой FD, параллельной АВ, соответствуют одному и тому же содержанию компонента С, равному 30%;

- если две равновесные фазы характеризуются на треугольнике концентраций точками S и T, то точка R расположена всегда на прямой (конноде), соединяющей эти точки. К точкам R, T и S применимо правило рычага (рис. 4):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{RT}{RS}; \quad (1.79)$$

где m_1 и m_2 – массы первой и второй фаз в точках S и T.

Тема 4. Растворы электролитов. Электрохимия

Программа

Проводники первого и второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Уравнение Нернста. Гальванический элемент и его электродвижущая сила. Типы гальванических элементов: концентрационная и окислительно-восстановительная. Понятие об электролизе. Основные законы электролиза.

Методические указания

Растворы электролитов – это *проводники второго рода*. Электропроводность их обусловлена направленным движением ионов под действием приложенной разности потенциалов. Электрическая проводимость растворов электролитов зависит от природы электролита (от подвижности ионов), его концентрации в растворе, вязкости и температуры раствора и др. В проводниках

первого рода переноса вещества не происходит, к ним относятся преимущественно металлы.

Удельная электропроводность χ – величина, обратная удельному сопротивлению R:

$$\chi = \frac{1}{R}, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (1.80)$$

где См (симменс) = ом^{-1} .

Эквивалентная электропроводность λ – величина удельной электропроводности, отнесенная к одному грамм-эквиваленту электролита.

$$\lambda = \frac{\chi}{c} 1000, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} \text{экв}^{-1}. \quad (1.81)$$

Эквивалентная электропроводность зависит от подвижности анионов λ и катионов λ_+ , она возрастает с увеличением разбавления и достигает предельного значения λ_∞ в бесконечно разбавленном растворе. В этом случае:

$$\lambda_\infty = \lambda_-^0 + \lambda_+^0, \text{ при } c \rightarrow 0. \quad (1.82)$$

Уравнение (1.82) представляет собой *эмпирический закон* Кольрауша (закон независимого движения ионов): эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов:

$$\lambda_-^0 = F v_-^0, \lambda_+^0 = F v_+^0, \quad (1.83)$$

v_-^0, v_+^0 – абсолютные скорости движения ионов, $\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$; F – число Фарадея ($F = N_A \cdot e = 96490$ Кл/моль).

Абсолютные скорости движения ионов различны. Доля количества электричества, переносимого ионами данного знака, равна числу переноса t_+ или t_- :

$$t_+ + t_- = 1; \\ t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_\infty}; \quad t_- = \frac{v_-^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_\infty}.$$

Числа переноса иона выражаются через изменение концентрации электролита в катодном Δc_k или анодном Δc_a пространствах:

$$t_+ = \frac{\Delta c_k}{\Delta c}; \quad t_- = \frac{\Delta c_a}{\Delta c}, \quad (1.84)$$

где Δc – общая убыль концентрации электролита.

Уравнение Кольрауша описывает зависимость электрической проводимости от концентрации:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{c}, \quad (1.85)$$

где A – константа.

Уравнение (1.85) хорошо согласуется экспериментальными данными для разбавленных растворов и позволяет рассчитать для сильных электролитов λ_{∞} экстраполяцией зависимости $\lambda = \sqrt{c}$ до $c=0$.

Электропроводность различных электролитов позволяет судить об их силе и найти концентрацию растворов (быстрый метод), а также структуру комплексов. На основании электропроводности можно рассчитать рН растворов, степень диссоциации α и константу диссоциации слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \quad (1.86)$$

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}; \quad (1.87)$$

$$K_c = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (1.88)$$

Можно определить и произведение растворимости трудно растворимых солей (L). Для AgCl , например:

$$a = a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Cl}^-}; \quad L = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a^2 \approx c^2 \quad (1.89)$$

С увеличением температуры электропроводность растворов электролитов растет за счет увеличения подвижности ионов, проходя через максимум при температуре, определяемой природой электролита, растворителя и концентрации. Измерение электропроводности раствора электролита называется кондуктометрией. Кондуктометрические измерения служат для дистанционного контроля состава раствора в химической технологии, для определения концентрации электролита в случае окрашенных или мутных растворов, при титровании смесей кислот или оснований, когда подбор цветного индикатора затруднен.

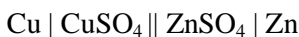
Электродными процессами называется взаимодействие ионов с электродами. Это электролиз и генерация ЭДС в гальванических элементах.

При электролизе электрическая энергия преобразуется в химическую энергию окислительно-восстановительной реакции.

Гальванический элемент – прибор, преобразующий энергию химической реакции в электрическую. Простейший пример гальванического элемента – элемент *Даниеля-Якоби*. Он состоит из двух электродов, погруженных в соответствующие растворы электролитов. Между каждым электродом и раствором возникает разность потенциалов. Если эти электроды соединить, например, медной проволокой, то на одном из электродов пойдет реакция окисления, а на другом – реакция восстановления. Возникающая при этом разность потенциалов между электродами называется *электродвижущей силой* (ЭДС) *элемента*. ЭДС гальванического элемента (E) равно разности электродных потенциалов:

$$E = E_1 - E_2.$$

Например, ЭДС гальванического элемента



$$E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}. \quad (1.90)$$

Электрическая работа гальванического элемента $A_{\text{макс}}$ определяется, как

$$A'_{\text{макс}} = n F E, \quad (1.91)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, F – число Фарадея, т.е. количество электричества, перенесенное одним г-эквивалентом вещества.

При обратимых условиях

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G,$$

где ΔG – изменение изобарного потенциала, определяемое по уравнению изотермы:

$$A'_{\text{макс}} = nFE = -\Delta G = -RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{\text{кон}}}{a_{\text{исх}}}. \quad (1.92)$$

Из уравнения (1.92) можно получить

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{кон}}}{a_{\text{исх}}}. \quad (1.93)$$

Обозначив через E^0 ЭДС элемента в стандартных условиях, т.е. при активностях всех ионов, участвующих в реакции, равной единице, получим:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a; RT \ln K_a = nFE^0. \quad (1.94)$$

Сравнивая уравнения (1.93) и (1.94) можно получить уравнение Нернста, позволяющего рассчитать ЭДС гальванического элемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{кон}}}{a_{\text{исх}}}. \quad (1.95)$$

Зная величину E^0 , можно определить направление процесса. Если E больше нуля (при этом $\Delta G < 0$), процесс является самопроизвольным.

Для медно-цинкового элемента ЭДС элемента рассчитывается по следующему уравнению:

$$E = E^0_{\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{+2}} - E^0_{\text{Zn} / \text{Zn}^{+2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Cu}^{+2}}{\text{Zn}^{+2}}.$$

Используя уравнение Гиббса, можно определить тепловой эффект реакции и изменение энтропии:

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}. \quad (1.96)$$

Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, следует:

$$-\Delta S = \frac{d(\Delta G)}{dT} \text{ или } \Delta S = nF \frac{dE}{dT}.$$

Существуют строго определенные соотношения между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, выделившегося при электролизе. Эти отношения были открыты английским физиком М. Фарадеем, который установил следующие законы электролиза.

Первый закон Фарадея – количество вещества (m), выделяющееся при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества (Q), прошедшего через электролит:

$$m = k \cdot Q, \text{ так как } Q = t \cdot I, \text{ то } m = k \cdot t \cdot I,$$

где k – коэффициент пропорциональности, I – сила тока, t – время пропускания тока через электролит.

Физический смысл (k) заключается в том, что он равен количеству вещества, выделившегося на электроде при пропускании 1 кулона электричества.

Второй закон Фарадея – массы различных веществ (m_1, m_2), выделяемые при пропускании одного и того же количества электричества, пропорциональны их химическим эквивалентам (ε_1 и ε_2)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2},$$

так как $\varepsilon = F k$, подставим вместо $k = \frac{m}{Q}$.

Получим $\varepsilon = \frac{m}{Q} F$, тогда $m = \frac{\varepsilon}{F} Q = \frac{\varepsilon}{F} It$, или $m = \frac{\varepsilon It}{F}$, где F –

константа Фарадея, $F = N_A \cdot e = 96490$ Кл /моль, т.е. столько количества электричества обуславливают электрохимическое превращение одного эквивалента вещества.

Законы Фарадея в полной мере относятся и к электродным процессам, происходящим в гальванических элементах.

Тема 5. Химическая кинетика и катализ

Программа

Скорость и константа скорости химической реакции. Закон действующих масс. Классификация химических реакций. Молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Сложные реакции. Катализ. Гомо- и гетерогенный катализ, их характеристика и особенности. Теоретические основы химической кинетики.

Методические указания

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорость, механизм и законы протекания химических реакций.

Кинетическое исследование на первом этапе называется формальной кинетикой и включает в себя:

- полный химический анализ реакционной смеси, который позволяет написать уравнение баланса реакции;
- определение химического состава реакционной смеси через определенные промежутки времени;
- количественное изучение влияния каждого параметра, способного изменить скорость реакции (температуры, давления, концентрации, природы растворителя, катализатора и т.д.);
- наблюдение за особенностями протекания реакции (ускорением, замедлением, изменением окраски и т.п.).

На базе полученных экспериментальных данных находят соотношения между различными измеряемыми величинами: концентрациями и временем, скоростями и концентрациями, скоростями и различными параметрами. Этот этап исследований приводит к установлению кинетических закономерностей, которые характеризуют данную реакцию.

Важным кинетическим параметром при изучении химических реакций является *скорость*. Определение скорости реакции: число элементарных актов или изменение количества веществ в единицу времени:

$$\frac{dc_{\text{исх.вещ.}}}{dt} = \nu; \frac{dc_{\text{прод.}}}{dt} = \nu. \quad (1.97)$$

Скорость реакции имеет размерность, [моль·с⁻¹].

Скорость реакции зависит от многих *факторов*:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ – скорость реакции увеличивается с повышением концентрации;
- температуры – скорость реакции увеличивается с повышением температуры;
- физического состояния вещества. По агрегатному состоянию реагирующих веществ химические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. В гомогенных химических реакциях реагирующие вещества и среда образуют одну фазу. Химические реакции, в которых реагенты находятся в различных фазах, а также реакции, протекающие на границе раздела фаз, называются гетерогенными. Скорость гетерогенных существенно зависит от площади поверхности, на которой они протекают. Увеличение площа-

ди поверхности твердого вещества путем измельчения приводит к возрастанию скорости реакции;

- влияние катализаторов. Сильное влияние на скорость химической реакции оказывают *катализаторы* – вещества, которые вводятся в реакционную смесь в небольших количествах и выделяются в конце реакции в химически неизменном виде;

- влияние инициаторов. Такие реакции, как галогенирование органических соединений, крекинг углеводородов, процессы полимеризации и др., начинаются в присутствии инициаторов. Инициаторами называются вещества, которые легко распадаются на активные частицы (радикалы, свободные атомы, возбужденные молекулы и др.). Реакции, протекающие с участием активных частиц, называются цепными;

- влияние электромагнитного излучения.

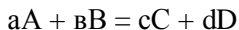
Реакции, протекающие под влиянием излучения ультрафиолетового или видимого участка спектра, называются фотохимическими. При поглощении кванта света молекулы возбуждаются и становятся реакционноспособными. К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, выцветание красок и др.

Скорость реакции, измеренная по изменению концентрации вещества за некоторый промежуток времени, называется *средней скоростью*

$$(\nu = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}).$$

Истинная скорость равна производной концентрации по времени: $\nu = \pm \frac{dc}{dt}$.

Скорость реакции определяется числом столкновений частиц. Не каждое столкновение приводит к реакции. Существенную роль играют время контакта и энергия, которой обладают частицы. При постоянной температуре скорость реакции должна быть прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, показатель которой равен стехиометрическому коэффициенту (закон действующих масс). Для произвольной реакции



уравнением для расчета скорости прямой реакции будет:

$$\nu = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (1.98)$$

где k – константа скорости реакции.

Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы, температуры процесса и наличия катализатора.

Каждая реакция определяется *молекулярностью* и *порядком*.

Молекулярность – наименьшее число частиц, принимающее участие в процессе *Порядком реакции* называется сумма всех показателей степеней при концентрациях в уравнении для скорости реакции (1.98), т.е. $(a + b) = n$.

Молекулярность и порядок реакции численно совпадают только для простейших реакций. Для сложных процессов превращение молекул реагентов в молекулы продуктов через несколько последовательных стадий молекулярность и порядок реакции будут отличаться (порядок реакции меньше ее молекулярности). Скорость реакции для сложного механизма определяется скоростью наиболее медленной стадии многоступенчатого процесса.

Таким образом, если реакция протекает в одну стадию, то порядок равен молекулярности, если реакция протекает в несколько стадий, то порядок каждой из стадий реакции равен молекулярности только этой стадии. Следовательно, экспериментальное определение порядка реакции может служить методом изучения ее механизма.

Если для осуществления элементарного акта необходимо всего одна частица (молекула) $A \rightarrow B$, то реакция называется мономолекулярной, а для нее $v = k \cdot c$. Если для образования продукта реагируют две молекулы, например, $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, то реакция будет называться бимолекулярной ($v = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}$, или, при $c_{H_2} = c_{I_2} = c_i$, $v = k \cdot c_i^2$) и т.д.

Существуют реакции нулевого, первого, второго, третьего порядка.

Реакции нулевого порядка.

$$v = -dc/dt = k c^0 \text{ или } -dc = k \cdot dt.$$

Скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации реагирующих веществ. После интегрирования получим:

$$-c = k \cdot t + B,$$

где B – постоянная интегрирования.

При $t = 0$ $V = -c^0$. Тогда $c = c^0 - k \cdot t$

$$k = \frac{1}{t}(c^0 - c), \quad (1.99)$$

где c^0 , c – начальная концентрация исходного вещества и концентрация в момент времени t от начала реакции.

Константу скорости реакции нулевого порядка измеряют в моль/дм³ время.

Если $c = c^0/2$, то $t = t_{1/2}$, тогда

$$k = \frac{c^0}{2t_{1/2}}, \text{ или } t_{1/2} = \frac{c^0}{2k}, \quad (1.100)$$

где $t_{1/2}$ – период полупревращения.

Период полупревращения – время, в течение которого в реакцию вступит половина исходного количества вещества.

Реакции первого порядка. К ним относятся реакции изомеризации, разложения соединений в газовой фазе, например, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3N = NCH_3$, а также процессы радиоактивного распада.

Схема реакции согласно уравнению: $A \rightarrow B + \dots$

В общем виде кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$-dc/dt = k \cdot c^{-1} \text{ или } -dc/c = k \cdot dt.$$

После интегрирования получим $-\ln c = k \cdot t + B$, где B – постоянная интегрирования. При $t = 0$ $V = -\ln c^0$. Тогда

$$\ln c = \ln c^0 - kt,$$

отсюда $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c^0}{c}$. (1.101)

Константу скорости реакции первого порядка измеряют в единицах – время⁻¹.

Период полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (1.102)$$

Период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.

Реакции второго порядка. К ним относятся многие гомогенные реакции в газовой и жидкой фазах, например разложение и образование йодоводорода, омыление этилацетата щелочью, ди-

меризация циклопентадиена, а также большинство групп бимолекулярных реакций с участием атомов и свободных радикалов.

Схема реакции: $A + B \rightarrow C + D$.

При равных начальных концентрациях реагентов в общем виде кинетическое уравнение реакции второго порядка:

$$-dc/dt = k \cdot c^2 \text{ или } -dc/c^2 = k \cdot dt.$$

После интегрирования получим:

$$1/c = k \cdot t + B,$$

где B – постоянная интегрирования.

При $t = 0$ $B = 1/c^0$. Тогда $1/c = 1/c^0 + k \cdot t$

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{c} - \frac{1}{c^0} \right]. \quad (1.103)$$

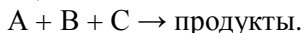
Константу скорости реакции второго порядка измеряют в $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{время}$.

Период полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c^0}. \quad (1.104)$$

Для реакции второго порядка период полупревращения уменьшается с увеличением начальной концентрации реагентов.

Реакция третьего порядка. К ним относятся реакции оксида азота(II) с галогенами, водородом и кислородом, также большая группа процессов рекомбинации свободных атомов и радикалов при участии третьей частицы.



При равных начальных концентрациях реагентов в общем виде кинетическое уравнение реакции третьего порядка

$$-dc/dt = k \cdot c^3 \text{ или } -dc/c^3 = k \cdot dt.$$

После интегрирования получим:

$$1/2c^2 = k \cdot t + B,$$

где B – постоянная интегрирования.

При $t = 0$ $B = \frac{1}{c^0^2}$. Тогда

$$1/c^2 = \frac{1}{(c^0)^2} + B;$$

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{c^2} - \frac{1}{(c^0)^2} \right]. \quad (1.105)$$

Константу скорости реакции третьего порядка измеряют в $\text{дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{время})$.

Период полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k(c^0)^2}. \quad (1.106)$$

Для реакции третьего порядка период полупревращения обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагентов.

Хотя скорость реакции пропорциональна частоте столкновений между молекулами, к реакциям приводят только столкновения между активными молекулами, средняя энергия которых превышает среднюю энергию участников реакции. При сообщении молекулам некоторой энергии активации E (избыточная энергия над средней) уменьшается потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекулах, связи внутри молекул ослабляются, молекулы становятся реакционноспособными. Энергия активации не обязательно подводится извне, она может быть сообщена некоторой части молекул путем перераспределения энергии при их столкновениях. По Больцману, среди N молекул находится следующее число активных молекул N^* , обладающих повышенной энергией:

$$N^* = N \cdot e^{-E/RT} \quad (1.107)$$

где E – энергия активации, показывающая избыток энергии по сравнению со средним уровнем, которым должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной.

При термической активации для двух температур T_1 и T_2 отношение констант скоростей будет:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.108)$$

откуда

$$E = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (1.109)$$

что позволяет определять энергию активации по измерению скорости реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 .

Данные уравнения (1.108) и (1.109) позволяют объяснить и правило Вант-Гоффа о том, что *повышение температуры на 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза в эндотермических реакциях*:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4, \text{ или } \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (1.110)$$

где γ – температурный коэффициент реакции, t_1 , t_2 – время протекания реакции.

Правило Вант-Гоффа применимо для реакций, протекающих при сравнительно невысоких температурах и для довольно узкого интервала температур. Резкое возрастание скорости реакции при повышении температуры объясняется тем, что число активных молекул при этом возрастает в геометрической прогрессии.

Зависимость константы скорости реакции от температуры установил Аррениус, и в честь него называется уравнением Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B; \text{ или } k = B \cdot e^{-A/T}, \quad (1.111)$$

где A и B – константы.

Константа A связана с энергией активации и равна

$$A = -\frac{E}{R},$$

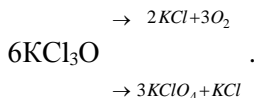
где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); константа $B = \ln k_0$.

Уравнение Аррениуса справедливо для более широкого интервала температур, чем температурный интервал применимости правила Вант-Гоффа.

Постоянные A и B в уравнении (1.111) можно найти графическим путем по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах (тангенс угла наклона такой зависимости $\lg k$ от $1/T$ есть величина $-A$, а отсекаемый на оси $\lg k$ отрезок позволяет найти величину B).

Сложные реакции – это реакции, состоящие из двух или более простых реакций, связанных между собой. По форме связи реакции могут быть:

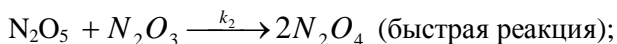
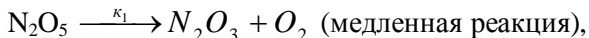
а) параллельными: $A \begin{matrix} \xrightarrow{\kappa_1} B \\ \xrightarrow{\kappa_2} M \end{matrix}$. Например, реакция разложения хлората калия совершается параллельно в двух направлениях:



При этом реакция, протекающая с большей скоростью, является главной, а с малой – побочной:

$$v = v_1 + v_2 = -\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2)c_A;$$

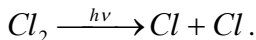
б) последовательными: $A \xrightarrow{\kappa_1} B \xrightarrow{\kappa_2} C$. В этом случае на выход продукта влияет самая медленная стадия. Например, реакция получения N_2O_4 протекает в две стадии:



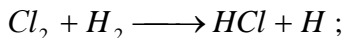
в) обратимые реакции: $A + B \leftrightarrow C$. Эти реакции определяются константами скоростей прямой и обратной реакции. Общая скорость реакции равна:

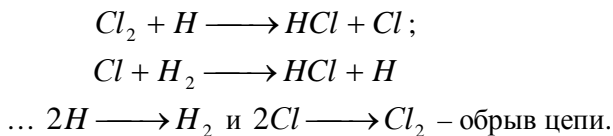
$$-\frac{dc}{dt} = v_{\text{прям}} - v_{\text{обр}} = k_{\text{прям}}c_Ac_B - k_{\text{обр}}c_C;$$

г) цепные (разветвленные и неразветвленные) реакции возникают в результате передачи энергии от возбужденной молекулы другой молекуле. Например, при действии света молекулы хлора возбуждаются и распадаются на возбужденные атомы:



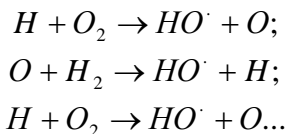
Эти возбужденные атомы способны взаимодействовать с молекулами водорода, при этом получается возбужденный атом водорода:





Эта реакция является примером неразветвленной цепной реакции.

При протекании цепных реакций возможно разветвление цепи. Из одной активной частицы образуется несколько частиц – скорость частиц быстро растет и процесс может закончиться взрывом. К числу таких реакций относятся термоядерные реакции, реакции горения и окисления. Например,



В разветвленных реакциях, если число возникающих цепей больше числа обрывов, скорость резко возрастает и становится возможным самовоспламенение, взрыв;

д) фотохимические реакции протекают в результате поглощения кванта света. Фотохимические процессы характерны для тех веществ, которые поглощают свет, причем энергия света должна быть значительно больше энергии активации реакции.

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому акту превращения, равно числу поглощенных квантов света (закон Эйнштейна). Схема фотохимического процесса:



Молекула АВ, поглотив квант света (фотон), переходит в возбужденное состояние с увеличенной энергией электронов. Такое увеличение энергии может привести к разрыву связей в молекуле и образованию частиц А и В, обладающих повышенной активностью (это атомы, радикалы, ионы), которые могут соединяться уже в другой комбинации. Причем чем короче длина волны света, тем шире круг вызываемых светом реакций. Очень часто за первичной фотохимической реакцией следуют вторичные реакции, не требующие активации. Вторичный процесс взаимодействия активированных частиц может проходить по *цепному механизму*. Это привлекает в процесс большее число молекул по сравнению с ко-

личеством поглощенных квантов света (цепная реакция). Если же образовавшиеся после первичного процесса частицы не вступят во вторичные превращения в течение короткого промежутка времени (время удерживания частицы в возбужденном состоянии порядка 10^{-9} с), то происходит их дезактивация или путем излучения света (флуоресценция, фосфоресценция), или протеканием обратной реакции или за счет столкновений с другими частицами.

Эффективность фотохимической реакции характеризуется *квантовым выходом* ϕ :

$$\phi = n / n_0, \quad (1.112)$$

где n – число молекул, возникших в результате фотохимической реакции; n_0 – число поглощенных квантов.

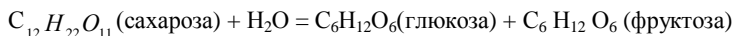
При $\phi = 1$ происходит чисто фотохимическая реакция, при $\phi > 1$ – цепная реакция.

Примерами фотохимических процессов могут служить фотосинтез (образование в растениях под действием солнечного света углеводов из молекул CO_2 и H_2O , протекающее с участием хлорофилла), синтез в организме из холестерина и эргостерола витамина D, предотвращающего рахит и способствующего нормальному отложению кальция при росте костей, а также выцветание красок и реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и др.

Катализ – это изменение скорости реакции под действием веществ, которые, участвуя в процессе, к концу его остаются химически и количественно неизменными. Такие вещества называются *катализаторами*. Катализатор только ускоряет наступление равновесия, но не смещает его, и поэтому в присутствии катализатора нельзя получить в равновесной смеси больше продуктов реакции, чем без него. Различают два типа катализа: гомогенный (катализатор и реакционная смесь образуют гомогенную фазу) и гетерогенный (катализатор находится в виде самостоятельной фазы и реакция протекает на ее поверхности).

В гомогенных каталитических реакциях (в качестве катализаторов здесь часто выступают растворы активных веществ в воде или органических растворителях) скорость реакции пропорциональна концентрации добавленного катализатора, хотя количество

последнего обычно невелико. Во многих случаях гомогенный катализ может быть вызван ионами водорода или гидроксила (кислотно-основной катализ). Так, при инверсии тростникового сахара (расщепление его на глюкозу и фруктозу) по реакции:



энергия активации составляет 32,0 ккал/моль, тогда как при наличии катализаторов (ионы водорода) она снижается до 25,6 ккал/моль и даже до 9,4 ккал/моль в присутствии фермента сахаразы.

В гетерогенном катализе катализатор обычно представляет собой твердое вещество, а участники реакции - жидкости или газы. Реакция протекает на поверхности катализатора, адсорбирующего одно или оба реагирующих вещества, которые образуют с поверхностью нестойкие промежуточные соединения (химическая адсорбция). Затем адсорбированные молекулы вступают в целевую реакцию, что сопровождается меньшей величиной энергии активации. Свойства адсорбированной молекулы в энергетическом смысле заметно изменяются и при простой физической адсорбции, т.е. протекающей без образования промежуточного комплекса. В этом случае происходит «разрыхление», ослабление связей у реагирующих веществ, что также приводит к снижению энергии активации. При гетерогенном (поверхностном) катализе важную роль для активности катализатора играют свойства поверхности - удельная поверхность, химический состав поверхностного слоя, его структура (неоднородность, существование активных центров) и др. С этими факторами часто бывает связана и значительная избирательность действия гетерогенных катализаторов.

Дополнительные вещества, повышающие активность катализатора, называются *активаторами* или *проторами*. Вещества, понижающие активность катализаторов, называются *каталитическими ядами*.

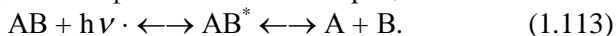
Ферментативный катализ (или биокатализ), играющий исключительную роль в жизнедеятельности животных и растений, реализуется в природе с помощью ферментов. Ферменты состоят либо целиком, либо в основном из белков, т.е. они образованы из аминокислот с определенной пространственной структурой поли-

пептидных цепей. В состав небелковой части фермента могут входить ионы металлов и некоторые органические вещества. При этом каталитической активностью обладает только определенный участок молекулы фермента – ее активный центр, образующий с молекулой реагирующего вещества промежуточное соединение, способное к дальнейшим превращениям. Отличительной чертой ферментов–катализаторов, наряду с их высокой эффективностью, является и резко выраженное дифференцированное каталитическое действие, что проявляется в ускорении только очень узкого круга реакций. Так, время «полупревращения» для реакции разложения мочевины водой при 25⁰С составляет 10⁹ с, а в присутствии фермента уреазы – 10⁴ с. Отметим, что активность ферментов зависит в значительной мере от рН среды, концентрации фермента и температуры.

Комплексное соединение кобальта (витамин В₁₂) необходимо для процессов кроветворения. Металлопорфирины железа входят в состав гемоглобина, а также ферментов каталазы, пероксидазы. Энзимы, гормоны, витамины являются активными биокатализаторами в биохимических процессах и участвуют в процессах пищеварения, в различном биологическом окислении, спиртовом и уксуснокислом брожении и др.

Фотохимически называются реакции, вызванные действием света, когда активация (состояние с повышенной энергией) одного из реагирующих веществ реализуется в результате поглощения кванта света. Фотохимические процессы характерны для тех веществ, которые поглощают свет, причем энергия света должна быть значительно больше энергии активации реакции.

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому акту превращения, равно числу поглощенных квантов света (закон Эйнштейна). Схема фотохимического процесса:



Молекула АВ, поглотив квант света (фотон), переходит в возбужденное состояние с увеличенной энергией электронов. Такое увеличение энергии может привести к разрыву связей в молекуле и образованию частиц А и В, обладающих повышенной активностью (это атомы, радикалы, ионы), которые могут соединяться уже в другой комбинации. Причем, чем короче длина вол-

ны света, тем шире круг вызываемых светом реакций. Очень часто за первичной фотохимической реакцией следуют вторичные реакции, не требующие активации. Вторичный процесс взаимодействия активированных частиц может проходить по *цепному механизму*. Это привлекает в процесс большее число молекул по сравнению с количеством поглощенных квантов света (цепная реакция). Если же образовавшиеся после первичного процесса частицы не вступают во вторичные превращения в течение короткого промежутка времени (время удерживания частицы в возбужденном состоянии порядка 10^{-9} с), то происходит их дезактивация или путем излучения света (флуоресценция, фосфоресценция), или протеканием обратной реакции по отношению к уравнению (1.113), или за счет столкновений с другими частицами.

Эффективность фотохимической реакции характеризуется *квантовым выходом* ϕ :

$$\phi = n / n_0, \quad (1.114)$$

где n – число молекул, возникших в результате фотохимической реакции; n_0 – число поглощенных квантов.

При $\phi = 1$ происходит чисто фотохимическая реакция, при $\phi > 1$ – цепная реакция.

Примерами фотохимических процессов могут служить фотосинтез (образование в растениях под действием солнечного света углеводов из молекул CO_2 и H_2O , протекающее с участием хлорофилла), синтез в организме из холестерина и эргостерола витамина D, предотвращающего рахит и способствующего нормальному отложению кальция при росте костей, а также выцветание красок и реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и др.

Тема 6. Физико-химические методы анализа

Программа

Особенности методов физико-химического анализа, их достоинства и недостатки в сравнении с химическими методами. Классификация методов и теоретические основы колориметрии,

поляриметрии, рефрактометрии, эмиссионного и люминесцентного спектральных анализов, потенциометрии и кондуктометрии, хроматографии.

Методические указания

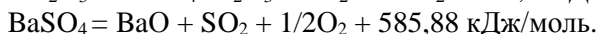
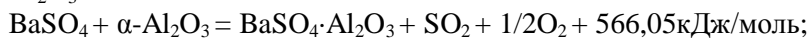
Методы физико-химического анализа предназначены для проведения качественного и количественного анализов различных веществ. Методы основываются на изучении изменения какого-либо измеряемого физического свойства объекта в зависимости от содержания в нем определяемого вещества.

Решение типовых задач

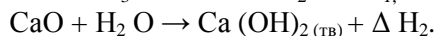
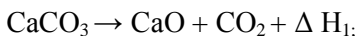
Задача 1. Определить теплоту образования алюмината бария – главной составной части бариевого огнеупорного цемента из BaSO_4 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Решение: Для определения искомой величины надо знать теплоту ΔH_1 реакции $\text{BaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и теплоту ΔH_2 разложения BaSO_4 .

По разности $\Delta H_2 - \Delta H_1$ получим теплоту образования $\text{BaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$:



Задача 2. Определить теплоту образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (тв) на основе реакций:



Решение: Для определения суммарной теплоты образования ΔH для этой реакции рассчитываем ΔH_1 и ΔH_2 , тогда

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2;$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{CaO}} + \Delta H_{2(\text{CaO})} - \Delta H_{\text{CaCO}_3} = +177,83 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{Ca}(\text{OH})_2} - \Delta H_{\text{CaO}} - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -65,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H = +177,83 - 65,2 = +113,61 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3. Вычислить среднюю теплоемкость корунда Al_2O_3 в интервале температур 298-1000 К, если известна зависимость истинной теплоемкости корунда от температуры:

$$C_p = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^5 / T^2.$$

Решение: Согласно уравнению $C_p = d(C_p \Delta t) / dT$,

$$C_p = 1 / (T_2 - T_1) \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + c' / T^2) dT.$$

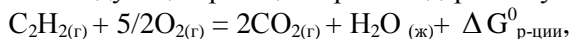
Интегрируем и получаем

$$C_p = a + b/2 (T_2 - T_1) + c' / T_1 T_2;$$

$$C_p = 114,56 + (12,89 \cdot 10^{-3} / 2) (1000 - 298) - 34,31 \cdot 10^5 / 1000 \cdot 298,$$

отсюда $C_p = 107,575$ Дж/моль.

Задача 4. Рассчитать $\Delta G^0_{298 K}$ и определить возможность протекания следующих реакций при стандартных условиях:



если значение $\Delta G^0_{298 K}$ для ацетилена = 209 кДж/моль, для углекислого газа $\Delta G^0_{298 K} = -393,3$ кДж/моль, для жидкой воды $\Delta G^0_{298 K} = -237$ кДж/моль, для кислорода $\Delta G^0_{298 K} = 0$.

Решение: $\Delta G^0_{p-ции} = 2\Delta G^0_{298 K}(CO_2)_g + \Delta G^0_{298 K}(H_2O)_{ж} - \Delta G^0_{298 K}(C_2H_2)_g = -1232$ кДж/моль. Так как $\Delta G^0_{p-ции} < 0$, то реакция может идти в прямом направлении.

Задача 5. Чистый IBr вводится в сосуд с постоянным объемом при $25^\circ C$ до тех пор, пока его парциальное давление (прежде чем начнется реакция) достигнет 0,5 атм. После достижения равновесия в реакции $2IBr_{(г)} \leftrightarrow I_{2(г)} + Br_{2(г)}$ при $25^\circ C$ парциальное давление брома будет равно 0,17 атм. Определить константу равновесия реакции K_p .

Решение: $2IBr_{(г)} \leftrightarrow I_{2(г)} + Br_{2(г)}$. Если начальное давление $IBr = 0,5$ атм., то из уравнения реакции следует, что при равновесии его давление станет равным $(0,5 - 2x)$, где $x = 0,17$ атм. Следовательно, давление IBr при равновесии равно:

$$0,5 - 2 \cdot 0,17 = 0,16 \text{ атм.}$$

$$K_p = \frac{\rho_{Br_2}}{\rho_{IBr}^2} = \frac{0,17}{0,16^2} = 6,64 \text{ атм} = 6,5538 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

Задача 6. Вычислить температуру замерзания 15%-ного раствора сахара в воде. Молярное понижение температуры замерзания равно $1,86^{\circ}$.

Решение: Применяем уравнение $M = \frac{gK1000}{G\Delta T}$, где $K = 1,86^{\circ}$,

$M = 342$ г, $g = 15$ г, $G = 85$ г. Находим из этого уравнения $\Delta T = 15 \cdot 1,86 \cdot 1000 / (342 \cdot 85) = 0,96^{\circ}$ С, температура замерзания чистой воды 0° С. Следовательно, температура замерзания 15%-ного раствора сахара равна:

$$0 - 0,96 = -0,96^{\circ} \text{С.}$$

Задача 7. Давление пара диэтилового эфира при 25° С равно 537 мм рт.ст. Чему равно давление пара над раствором 2 г бензоальдегида в 100 г эфира при этой температуре (бензоальдегид в этих условиях практически не испаряется)?

Решение: По закону Рауля

$$\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = \frac{n}{n + N},$$

где ρ_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

ρ – давление насыщенного пара растворителя над раствором;

n – число молей растворенного вещества;

N – число молей растворителя.

В растворе очень малой концентрации числом молей растворенного вещества в знаменателе дроби можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\rho_0 - \rho}{\rho} = \frac{n}{N}; \quad n = 2/106 = 0,019 \text{ моль}, \quad N = 100/74 = 1,35 \text{ моль};$$

$$\frac{537 - \rho}{537} = \frac{0,019}{1,35}, \quad \rho = 529,5 \text{ мм рт. ст} = 0,706 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 8. Эвтектический сплав сурьмы содержит 13% (масс. доли, %) сурьмы. Какой из металлов и в каком количестве будет находиться в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если 10 кг жидкого сплава, содержащего 10% (масс. доли, %) сурьмы, охладить до полного его затвердевания.

Решение: Состав сплава: 10% Sb, 90% Pb. Определим количество (кг) каждого из металлов в 10 кг жидкого сплава; свинца $10 \cdot 0,9 = 9$ кг, сурьмы $10 \cdot 0,1 = 1$ кг. Так как содержание сурьмы в

сплаве меньше, чем содержание ее в эвтектике, то вся сурьма израсходуется на образование эвтектики. Определим массу эвтектического сплава. Согласно условию в 100 кг эвтектического сплава содержится 13 кг сурьмы. Составим пропорцию:

$$\frac{13}{1} = \frac{100}{x}, \text{ откуда } x = \frac{100 \cdot 1}{13} = 7,7 \text{ кг.}$$

Остальная часть сплава представляет собой кристаллы свинца, вкрапленные в эвтектику. Масса их равна $10 - 7,7 = 2,3$.

Задача 9. В сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный $1/32$ н. CH_3COOH , помещены электроды площадью $s = 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ на расстоянии $l = 2 \cdot 10^2$ друг от друга. При напряжении 10 В через раствор идет ток силой $I = 4,3058 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ при $T = 298 \text{ К}$. Определить степень диссоциации, константу диссоциации и рН раствора, если при указанной температуре подвижности ионов H^+ и CH_3COO^- соответственно равны:

$$\lambda_{\text{H}^+} = 34,982 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1} \text{ и } \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,090 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$$

Решение: Степень диссоциации

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}; \lambda = \kappa / C; \kappa = I \cdot l / (V \cdot s); \lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

Следовательно,

$$\alpha = \frac{\lambda}{C(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}})} = \frac{4,3058 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 32}{10 \cdot 3 \cdot 10^{-4} (34982 + 4,09)} = 0,02351.$$

Константа диссоциации

$$K_{\text{дис.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C = \frac{0,0235^2}{(1 - 0,0235) \cdot 32} = 1,7688 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha C_{\text{CH}_3\text{COOH}}) = -\lg \frac{0,0235}{32} = 3,134.$$

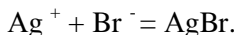
Задача 10. Определить рН раствора, если при $T = 299 \text{ К}$ ЭДС элемента $\text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_{2(m)} \text{KCl}(0,1\text{н.}) || \text{H}^+$ (рН) хингидрон $| \text{Pt}$ равна 0,15 В. Стандартный потенциал хингидронного электрода 0,6994 В, каломельного – 0,3369 В.

$$\text{Решение: } E_{\text{целл}} = E_{\text{хинг.}} - E_{\text{кал}} = (E_{\text{хинг.}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{H}^+}) - E_{\text{кал}};$$

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,059; \text{ при } T = 298\text{K};$$

$$pH = \frac{E_{\text{хинг.}} - E_{\text{кат}} - E_{\text{цети}}}{0,059} = \frac{0,6994 - 0,3369 - 0,15}{0,059} = 3,602.$$

Задача 11. Составить схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Рассчитать стандартную ЭДС элемента при 25° С, ΔG, константу равновесия и растворимость AgBr в воде.

Решение: $\text{Ag} | \text{AgBr} / \text{Br}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}.$

Правый электрод: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}, E^0 = 0,7991 \text{ В}.$

Левый электрод: $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-, E^0 = 0,0732 \text{ В}.$

Общая реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}, E^0 = 0,7259 \text{ В}.$

$\Delta G^0 = -nFE^0 = - (96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) (0,7259 \text{ В}) = -70,04 \text{ кДж/моль},$

$$K = \exp \left[-\frac{\Delta G^0}{RT} \right] = \exp \left[\frac{70040}{8,314 \cdot 298} \right] = 1,87 \cdot 10^{12}.$$

$$1/K = a(\text{Ag}^+) a(\text{Br}^-) = m(\text{Ag}^+) m(\text{Br}^-) (\gamma_{\pm})^2 = m^2 (\gamma_{\pm})^2.$$

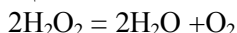
Отсюда, полагая $\gamma_{\pm} = 1$, получаем $m = 7,32 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}.$

Задача 12. Пероксид водорода в водном растворе разлагается с выделением кислорода. В одном из опытов получили следующие результаты:

Время, мин. 10 30 ∞

Объем выделившегося O₂, см³ 3,3 8,1 15,6

Определить порядок реакции



Решение: Можно предположить, что реакция разложения перексида водорода будет или первого, или второго порядка (маловероятно, что порядок ее окажется выше второго). Подсчитаем константу скорости, принимая, что кинетика процесса соответствует стехиометрическому уравнению.

В реакцию вступают две молекулы пероксида водорода:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}.$$

Исходная концентрация пероксида водорода пропорциональна полному объему кислорода, выделившемуся к концу реак-

ции, т.е. $15,6 \text{ см}^3$. Уменьшение концентрации пероксида водорода за данный отрезок времени x пропорционально объему выделившегося за то же время кислорода. Подставив соответствующие значения в уравнение, находим:

$$k'_2 = \frac{1}{10} \frac{3,3}{1,56 \cdot 12,3} = 0,00172;$$

$$k_2 = \frac{1}{30} \frac{8,1}{1,56 \cdot 7,5} = 0,00231.$$

Константы сильно отличаются друг от друга, следовательно, разложение пероксида водорода не является реакцией второго порядка.

Подсчитываем константу скорости по уравнению:

$$k_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x};$$

$$k_1 = \frac{2,3}{10} \lg \frac{15,6}{12,3} = 0,0237 \text{ мин}^{-1} = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{2,3}{30} \lg \frac{15,6}{7,5} = 0,0244 \text{ мин}^{-1} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

В этом случае константа скорости постоянна (в пределах неизбежных ошибок опыта) и среднее значение $k = 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В этом случае константа достаточно устойчива.

Таким образом, разложение пероксида водорода является реакцией первого порядка.

Задача 13. Константа скорости разложения изменяется с температурой следующим образом:

$T, ^\circ\text{C}$ 25 40

$t, \text{мин}^{-1}$ 0,0093 0,0342

Вычислить энергию активации и константу скорости при 30°C .

Решение: Энергию активации определяем по уравнению Аррениуса:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = A \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\},$$

где A – константа уравнения Аррениуса.

Энергия активации $E = -AR$. Решив уравнение относительно A , получим:

$$A = \frac{T_1 T_2 \cdot 2,31g \frac{t_2}{t_1}}{T_1 - T_2};$$
$$A = \frac{313 \cdot 298 \cdot 2,31 \cdot \lg \frac{0,0342}{0,0093}}{15} = -8080.$$

$$E_a = 8,314 \cdot 8080 = 67247 \text{ Дж/моль.}$$

На основании того же уравнения, приняв $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = 303 \text{ К}$, и $A = -8080$, получаем

$$\lg k_{303} = -\frac{8080 \cdot 5}{2,3 \cdot 298 \cdot 303} + 3,968 = -2,1627;$$

$$k_{303} = 0,0145 \text{ мин}^{-1}.$$

Контрольная работа 1

Вопросы к контрольным работам

1. Химическая термодинамика как наука.
2. Термодинамическая система. Гомо- и гетерогенные системы. Примеры.
3. Открытые, закрытые и изолированные системы. Примеры.
4. Термодинамический процесс, термодинамические параметры процесса.
5. Изобарные, изотермические и изохорные процессы.
6. Внутренняя энергия системы. Теплота. Работа. Функция состояния.
7. Тепловой эффект реакции. Связь между тепловым эффектом при p -const и V -const.
8. Чему равна работа расширения одного моля идеального газа при изобарном, изохорном и изотермическом процессах?
9. Первый закон термодинамики. Его формулировки и математическое выражение.
10. Теплоемкость. Удельная, молярная, средняя и истинная теплоемкости.
11. Соотношение между C_V и C_P для идеального газа.
12. Связь между энтальпией и внутренней энергией системы.
13. Закон Гесса и его следствия. Пример.
14. Теплота образования, теплота сгорания.
15. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме при p -const).
16. Зависимость теплового эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме при V -const).
17. Второй закон термодинамики. Его формулировки.
18. Энтропия и его свойства.
19. Термодинамическая система. Изолированная и неизолированная системы.
20. Математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов.

21. Изменение энтропии в процессе фазового превращения (испарения, плавления, возгонки).

22. Соотношение молярных энтропий трех агрегатных состояний одного и того же вещества: пара, жидкости, твердого тела.

23. Определение направления процесса и состояния равновесия по изменению энтропии в изолированной системе.

24. Связь энтропии с термодинамической вероятностью.

25. Статистический характер второго закона термодинамики.

26. Энтальпия как критерий самопроизвольного процесса.

27. Условия определения направления процесса по внутренней энергии.

28. Термодинамические потенциалы. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца для оценки возможности самопроизвольного протекания процессов.

29. Определение направления процесса в неизолированной системе при $p, T = \text{const}$.

30. Определение направления процесса в неизолированной системе $V, T = \text{const}$.

31. Связь между изменениями энергии Гиббса и энергии Гельмгольца.

32. Химический потенциал и его свойства.

33. Закон действующих масс.

34. Химическое равновесие. Константа химического равновесия и факторы, определяющие ее величину.

35. Правило Ле-Шателье. Примеры его применения.

36. Как влияет понижение давления на равновесие реакции $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_g \leftrightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$, если все вещества находятся в идеальном газообразном состоянии?

37. Как влияет на равновесный выход продуктов рост общего давления и температуры в следующей экзотермической реакции: $1/3\text{A}_g + 1/4\text{B}_g \leftrightarrow 1/5\text{C}_g + 1/7\text{D}_g$?

38. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа.

39. Математическое соотношение между величинами K_p и K_c для химической реакции.

40. Что является мерой химического сродства?

41. Зависимость константы химического равновесия от температуры в дифференциальной форме при p -const. Анализ зависимости $\lg K_p = f(1/T)$.

42. Зависимость константы химического равновесия от температуры в дифференциальной форме при V -const. Анализ зависимости $\lg K_c = f(1/T)$.

43. Изменение свободной энергии, сопровождающее химическую реакцию, ее связь с константой равновесия. Расчет теплового эффекта реакции.

44. Термодинамическое условие фазового равновесия.

45. Фаза. Примеры.

46. Компоненты. Примеры.

47. Термодинамическое число степеней свободы.

48. Правило фаз Гиббса для системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура.

49. Диаграмма состояния воды. Тройная точка на диаграмме состояния.

50. Анализ уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

51. Почему давление насыщенного пара над жидкой фазой растет с увеличением температуры?

52. Максимальное количество фаз, которые могут сосуществовать в различных системах, состоящих только из молекул H_2O . Тройная точка на диаграмме состояния.

53. Максимальное число степеней свободы для одно-, двух-, трехкомпонентных систем.

54. Математическое выражение закона распределения с учетом ассоциации и диссоциации молекул.

55. Распределение вещества между двумя жидкими фазами. Экстракция.

56. Диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем. Их практическое использование.

57. Диаграмма состояния с простой эвтектикой.

58. Термический анализ.

59. Метод Гиббса для определения состава тройной системы.

60. Метод Розебома для определения состава тройной системы.

61. Формулировка закона Рауля и его математическое выражение.
62. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем?
63. Причины положительного и отрицательного отклонения от закона Рауля.
64. Идеальные и реальные растворы, их особенности.
65. Повышение температуры кипения растворов относительно чистого растворителя. Понятие об эбуллиоскопической постоянной.
66. Влияние растворенного вещества на температуру кипения раствора. Криоскопическая константа.
67. Определение молекулярной массы растворенного вещества методом эбуллиоскопии.
68. Определение молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии.
69. Первый закон Коновалова. Диаграмма состояния в координатах «давление пара – состав» при $T = \text{const}$.
70. Первый закон Коновалова. Диаграмма состояния в координатах «температура кипения – состав» при $p = \text{const}$.
71. Второй закон Коновалова. Диаграмма состояния в координатах «давление пара – состав» при $T = \text{const}$.
72. Второй закон Коновалова. Диаграмма состояния в координатах «температура кипения – состав» при $p = \text{const}$.
73. Азеотропные смеси и их особенности.
74. Перегонка идеальных растворов двух летучих жидкостей. Диаграмма состояния в координатах «температура кипения – состав».
75. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.
76. Слабые и сильные электролиты.
77. Почему растворы электролитов не подчиняются закону Рауля?
78. Степень электролитической диссоциации α , изотонический коэффициент i . Как они связаны между собой?
79. Удельная и эквивалентная электропроводность раствора. Единицы измерения.

80. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для слабых и сильных электролитов.

81. Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролитов.

82. Уравнение, связывающее константу диссоциации электролита со степенью диссоциации.

83. Меняется ли константа диссоциации электролита с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, если растворители близки по свойствам?

84. Подвижность ионов, закон Кольрауша.

85. Уравнение закона разбавления Оствальда для бинарного раствора.

86. Связь между удельной и эквивалентной (молярной) электропроводностями.

87. Эквивалентная (молярная) электропроводность при бесконечном разведении.

88. Кажущаяся степень диссоциации у сильных электролитов.

89. Правило ионной силы.

89. Электроды I и II рода.

90. Устройство водородного электрода. Реакция на водородном электроде при его работе и определение его потенциала.

91. Устройство каломельного электрода. Реакция на каломельном электроде при его работе и определение его потенциала.

92. Электродный потенциал, причины его возникновения. Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на величину электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал.

93. Электролиз. Количественные законы электролиза. Выход по току

94. Гальванический элемент, его ЭДС и причина его возникновения. Схема и принцип работы гальванического элемента Даниэля-Якоби.

95. Уравнение Нернста для вычисления ЭДС гальванического элемента.

96. Концентрационные и окислительно-восстановительные цепи.

97. Потенциометрический метод определения рН. Потенциометрическое титрование.

98. Потенциометрическое определение стандартной энергии Гиббса реакции и константы химического равновесия.

99. Потенциометрия. Электродный потенциал. Потенциометрическое титрование.

98. Кондуктометрический метод определения степени и константы диссоциации слабого электролита. Кондуктометрическое титрование сильных и слабых электролитов.

99. Электрохимическая коррозия металлов.

100. Понятие о скорости химической реакции. Средняя и истинная скорости реакции. Константа скорости и закон действующих масс.

101. Молекулярность и порядок химической реакции. Примеры.

102. Классификация химических реакций по молекулярности.

103. Классификация химических реакций по порядку.

104. Методы определения порядка реакции.

104. Кинетические уравнения первого порядка. Размерность константы скорости реакции.

105. Кинетические уравнения второго порядка. Размерность константы скорости реакции.

106. Кинетические уравнения третьего порядка. Размерность константы скорости реакции.

107. Кинетические уравнения нулевого порядка. Размерность константы скорости реакции.

108. Период полупревращения и его связь с константой для реакции первого и второго порядка.

109. Зависимость скорости химической реакции от температуры, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент реакции.

110. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.

111. Определение энергии активации. Ее физический смысл.

112. Теория активных соударений и энергия активации.

113. Элементы теории переходного состояния.

114. Цепные реакции, их особенность. Примеры.

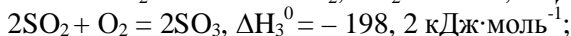
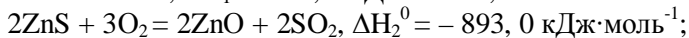
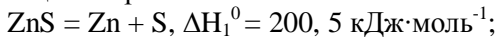
115. Понятие о свободных радикалах. Примеры.
116. Механизмы цепных реакций на конкретном примере.
115. Сложные реакции и их кинетические особенности: параллельные, последовательные, сопряженные и обратимые.
116. Параллельные реакции. Примеры.
117. Последовательные реакции. Примеры.
118. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции.
119. Фотохимические реакции.
120. Мономолекулярные и автокаталитические реакции, их механизмы. Примеры этих реакций.
121. Катализ и катализаторы.
122. Положительный и отрицательный катализ. Общие закономерности каталитических реакций. Механизм действия катализаторов.
123. Гомогенный катализ, его характеристика.
124. Гетерогенный катализ. Развитие учения о катализе (А.А. Баландин, Н. И. Кобозев). Металлокомплексный катализ.
125. Кислотно-основный катализ, специфический и общий. Общая схема каталитического процесса, конкретные примеры и связь с протолитической теорией Бренстеда, кинетические уравнения.
126. Особенности и схема ферментативного катализа Уравнение Михаэлиса-Ментен, константа Михаэлиса. Торможение химических реакций. Механизм действия ингибиторов.

Задачи к контрольным работам

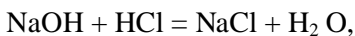
1. В баллоне объемом 12 л находится кислород под давлением $1,42 \cdot 10^7$ Па при 273 К. Баллон охладили до 253 К. Каково изменение внутренней энергии газа?
2. При 273 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па нагревают 50 л криптона до 873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.
3. В цилиндре с поршнем происходит сжатие водорода. Исходное давление и объем газа соответственно равны $2,040 \cdot 10^4$ Па и 24 л, а конечные – $1,632 \cdot 10^5$ Па и 3 л. Каково изменение внутренней энергии водорода?

4. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, поглощает 126 кДж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

5. Рассчитать теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298$ К на основании следующих данных:



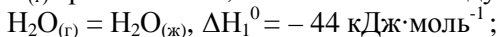
6. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации



протекающей в водном растворе при 298 К.

7. Теплоты нейтрализации соляной, уксусной и масляной кислот едким натром, соответственно равны $-55,9$; $-56,07$ и $-57,74$ кДж/моль. Какова теплота диссоциации уксусной и масляной кислот, если они в водном растворе практически не диссоциируют?

8. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{NH}_3 + 5/4 \text{O}_2 = \text{NO} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при $T = 298$ К, если известны следующие данные:



9. Три моля идеального одноатомного газа, $C_V = 14,4$ Дж/(моль·К), находящегося при $T_1 = 350$ К и $p_1 = 5$ атм, адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1$ атм. Рассчитать конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии в этом процессе.

10. Стандартная энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$ при 298 К равна -1675 кДж·моль⁻¹. Рассчитать стандартную энтальпию образования $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$ при 800 К, если даны мольные теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К):

$$C_p(\text{Al}) = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T;$$

$$C_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^{-5} T^2;$$

$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3} T - 34,31 \cdot 10^{-5} T^2.$$

11. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определить W , Q ,

ΔU и ΔH для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

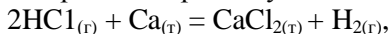
12. Зависимость теплового эффекта реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ от температуры выражается уравнением:

$$\Delta H_T (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -237,65 \cdot 10^3 - 13,01 T + 2,88 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,71 \cdot 10^5 / T.$$

Рассчитать изменение теплоемкости ΔC_p и ΔC_v для этой реакции при 800 К.

13. Вычислить тепловой эффект реакции (ΔH) при стандартных условиях $Fe_2O_3 (r) + 3CO (r) = 2Fe (r) + 3CO_2 (r) + \Delta H$, если теплоты образования (ΔH) $Fe_2O_3 (r) = -821,3$; $CO (r) = -110,5$ и $CO_2 (r) = -393,5$ кДж/моль.

14. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции



если ΔG^0 для $HCl (r) = 94,9$; а для $CaCl_2 (r) = 749,5$ кДж/моль. Протекает ли этот процесс самопроизвольно?

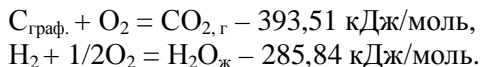
15. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала реакции $N_2 (r) + 2H_2O (ж) = NH_4NO_2 (ж)$ и дать заключение о направлении ее протекания при стандартных условиях, если ΔG^0 для $H_2O (ж) = -237,4$, а для $NH_4NO_2 (ж) = 115,8$ кДж/моль.

16. В каком направлении пойдет реакция $C_6H_{12} = 3 C_2H_4$ при 1000 К, если при этой температуре ΔG для $C_6H_{12} = 402,1$, а для $C_2H_4 = 114,1$ кДж/моль.

17. Рассчитать изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5^0 С. Теплота плавления льда равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж/(моль·К), соответственно. Объяснить, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

18. Рассчитать (в Дж/моль) разность между тепловыми эффектами при постоянном давлении (ΔH) и постоянном объеме (ΔU) реакции $CH_3CHO (r) + H_2 = C_2H_5OH (ж)$, протекающей при 298 К, а спирт перевести в газообразное состояние.

19-24. Вычислить стандартную теплоту образования соединения (см. таблицу) из простых веществ, если известна его теплота сгорания при $T = 298$ К и $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па. Принять, что продукты сгорания $CO_2 (r)$, $H_2O (ж)$ и $N_2 (r)$. Теплоты сгорания С и H_2 соответственно равны:



Задачи	Вещество	Задачи	Вещество
19	$C_{10}H_8$ (к) – нафталин	22	C_2H_2 (г) – ацетилен
20	CH_4 (г) – метан	23	CH_4ON_2 (т) – мочеви́на
21	C_6H_6 (ж) – бензол	24	C_6H_7N (ж) – анилин

25. Вычислить тепловой эффект реакции получения карбамида $CO_2 + 2NH_3 = (NH_2)_2CO_{\text{тв}} + H_2O_{\text{ж}}$ при 323 К, если при 298 К эта величина равна -336 кДж/моль, а теплоемкости веществ (Дж/(моль·К)) следующие:

$$C_p(NH_3) = 29,8 + 25,5 \cdot 10^{-3} T; C_p(CO_2) = 44,14 + 9,05 \cdot 10^{-3} T;$$

$$C_p(H_2O) = 30 + 10,7 \cdot 10^{-3} T; C_p((NH_2)_2CO) = 93,7.$$

26. Подсчитать ΔS испарения 1 моль муравьиной кислоты, если $T_{\text{кип.}} = 100,6^{\circ}C$, а $\Delta H_{\text{исп.}} = 46,1 \text{ кДж/моль}$.

27. При $25^{\circ}C$ энергия Гиббса $\Delta G(NH_3) = -16,53 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитать ΔG реакции образования NH_3 при парциальных давлениях N_2 , H_2 и NH_3 , равных 3 атм, 1 атм, 4 атм, соответственно. В какую сторону реакция будет идти самопроизвольно при этих условиях?

28-33. Вычислить ΔG^0_{298} (стандартную энергию Гиббса), ΔA^0_{298} (стандартную энергию Гельмгольца) для реакций, приведенных в таблице, определить, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях.

Задачи	Реакции
28	$2HCl_{(г)} = H_{2(г)} + Cl_{2(г)}$
29	$2CO_{2(г)} = 2CO_{(г)} + O_{2(г)}$
30	$MgCO_{3(к)} = MgO_{(к)} + CO_{2(г)}$
31	$Mg(OH)_{2(к)} + CO_{2(г)} = MgCO_{3(к)} + H_2O_{(ж)}$
32	$CaC_{2(к)} + 3CO_{(г)} = CaCO_{3(к)} + 4C$
33	$Fe_3O_{4(к)} + 4H_{2(г)} = 3Fe_{(к)} + 4H_2O_{(г)}$

Данные для решения задач:

$$\Delta G^0_{298}(C) = 0 \text{ Дж/моль; } \Delta G^0_{298}(H_2) = 0 \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta G^0_{298}(Fe) = 0 \text{ Дж/моль; } \Delta G^0_{298}(Cl_2) = 0 \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta G^0_{298}(O_2) = 0 \text{ Дж/моль; } \Delta G^0_{298}(HCl) = -95,311 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta G^0_{298}(CO_2) = -394,379 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta G^0_{298}(CO) = -137,14 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль;}$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{MgCO}_3)_k = -1029,34 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{MgO})_k = -568,94 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 ((\text{Mg}(\text{OH})_2)_k = -833,662 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})_ж = -237,245 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{CaC}_2)_ж = -64,098 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{CaCO}_3)_k = -1128,76 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{Fe}_3\text{O}_4)_k = -1014,6 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})_г = -228,605 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/моль}.$$

34. В одном из сосудов одинакового объема 5 м^3 находится 10 кг азота, в другом – 30 кг кислорода. В обоих сосудах температура одинакова. Найти изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов.

35. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 639 К равна 50. Пользуясь уравнением изотермы Вант-Гоффа, определить возможность протекания реакции, если исходные концентрации водорода, соответственно, равны 2; 1,5 и 1,0; йода – 0,25; 2,0 и 5, а йодистого водорода – 10; 5 и 1 моль/л.

36. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2), нагрета до 500 К и общего давления 100 бар. Рассчитать состав равновесной смеси.

37. Рассчитать константы равновесия (K_c и K_p) для реакции $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ при 1000 К и 20 атм, если равновесная смесь газов состоит из 22,2 % CH_4 , 31,8 % CO_2 , 20,2 % CO и 25,8 % H_2 .

38. Будут ли изотоничны 2%-ные растворы глюкозы, сахарозы и мочевины?

39. Определить константу равновесия для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ при 800 К, если при 298 К значение K_p равно $4,13 \cdot 10^{10}$. Тепловой эффект этой реакции составляет – 103,7 кДж/моль.

40. Зависимость константы равновесия реакции $2\text{C}_3\text{H}_{6(г)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{C}_4\text{H}_{8(г)}$ от температуры между 300 К и 600 К описывается уравнением $\ln K_p = -1,04 - 1088/T + 1,51 \cdot 10^5/T^2$. Рассчитать ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 реакции при 400 К.

41. Константа равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при температуре 1000 К равна 1,36, а при температуре 1200 К – 0,68. Определить тепловой эффект для этой реакции.

42. Составить уравнение вида $\lg K_p = f(T)$ для реакции окисления аммиака $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, если при 1000 К $K_p = 44,351$. Вычислить константу равновесия реакции при 1400 К.

43. Подсчитать сродство Fe к кислороду воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0,2$ атм или $2,0266 \cdot 10^4$ Па) при $T = 1000$ К, если константа равновесия реакции $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ при этой температуре $K_p = 2,45 \cdot 10^{20}$ атм⁻¹ = $2,418 \cdot 10^{15}$ Па (если за стандартное давление принять $p_0 = 1$ атм, то $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, если $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Па, то $\Delta G^0 = 95,828 \Delta p \cdot T - R \cdot T \ln K_p$, где K_p выражена в Па, R – в кДж/моль).

44-51. Рассчитать K_p и K_c при 300 К, если общее давление равно $0,8 \cdot 10^5$ Па, а равновесное количество вещества С равно x .

Задачи	Реакция	x , моль
44	$2\text{A} + 1/2\text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$	0,5
45	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 1/2\text{C}$	0,45
46	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,45
47	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 3\text{C}$	0,3
48	$1/2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,5
49	$3\text{A} + 1/2\text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,2
50	$2\text{A} + 3\text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$	0,1
51	$1/2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 3\text{C}$	0,3

52. Давление насыщенного пара над жидкой водой и над льдом при 268 К соответственно равно 421,7 и 401,7 Па. Рассчитать изменение энергии Гиббса ΔG для перехода одного моля жидкой воды в лед при 268 К.

53. Определить максимальное число степеней свободы для одно-, двух- и трехкомпонентных систем. Рассчитать число степеней свободы для равновесного химического процесса $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$.

54. Рассчитать осмотическое давление в растворе 0,1 молярной уксусной кислоты при температуре 298 К, если ее константа диссоциации равна $2 \cdot 10^{-5}$.

55. Температура замерзания чистого бензола выше температуры замерзания раствора, содержащего $0,2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры и $30,55 \cdot 10^{-3}$ кг бензола, на $0,246^0$. Теплота плавления бензола при температуре замерзания равна 9,8 кДж/моль. Определить молекулярную массу камфоры.

56. Давление пара этанола при температурах 343 К и 353 К соответственно равно 540,9 и 811,8 мм рт. ст. Рассчитать удельную теплоту испарения этанола.

57. Эбулиоскопическая константа воды равна 0,512. При какой температуре кипит 5 %-ный раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в воде?

58. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 1 кг воды, чтобы раствор не замерзал при температуре $-0,5^{\circ}C$? Криоскопическая константа воды равна 1,86.

59. Для приготовления антифриза необходимо взять 3,5 кг глицерина $C_3H_5(OH)_3$ на 10 кг воды. Вычислить температуру замедания антифриза.

60. Раствор толуола $C_6H_5CH_3$ и бензола C_6H_6 содержит 30 вес. % толуола. При температуре 303 К давление пара чистого $C_6H_5CH_3$ равно 36,7 мм рт. ст., а давление пара чистого бензола – 118,2 мм рт. ст. Принимая, что раствор идеальный, рассчитать общее давление пара над раствором и парциальное давление компонентов.

61. При 298 К давление паров воды составляет 23,76 мм рт. ст. Определить давление паров сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

62. При растворении 0,3 г некоторого вещества – не электролита в 25 г воды температура кипения раствора повышается на 0,204 К. Определить молекулярную массу растворенного вещества, если эбулиоскопическая константа воды равна 0,512.

63. При температуре 298 К давление паров воды равно 23,7 мм рт. ст. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 7 г мочевины в 180 г воды?

64. При 333 К давление пара этанола 352,7 мм рт. ст., а давление пара метанола при этой же температуре составляет 625 мм рт. ст. Принимая, что раствор идеальный и его состав – по 50 вес. % каждого из спиртов, определить состав пара над этим раствором.

65. Вычислить давление паров воды над 25 %-ым раствором глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) при 293 К. Давление паров воды при этой температуре равно 17,4 мм рт. ст.

66-69. Давление пара вещества имеет следующее значение при температуре T (см. таблицу). Определить графически теплоту испарения и $T_{\text{кип.}}$.

Задача	Вещество	$T^{\circ}\text{C}$	p , Па	Задача	Вещество	$T^{\circ}\text{C}$	p , Па
66	I_2	137	26665	68	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ диэтиловый эфир	0	24533
		150,7	39999			10	38265
		160,9	53332			20	577314
		169,9	66664			30	846633
		170	79997				
67	CHCl_3 хлороформ	20	21465	69	O_3 озон	-168,8	639,9
		30	33065			-153	4506,5
		40	49198			-137	19546
		50	71309			-125,2	44531
		60	100663			-114,6	81571
						-118,3	112103

70-73. Определить, при какой температуре плавится Bi под давлением p , если плотность жидкого и твердого Bi при температуре его плавления (271°C) соответственно равны 10005 и 9637 кг/м^3 . Теплота плавления 10878,4 кДж/моль (см. таблицу).

Задача	$p \cdot 10^5$, Па	Задача	$p \cdot 10^5$, Па	Задача	$p \cdot 10^5$, Па	Задача	$p \cdot 10^5$, Па
70	10,133	71	40,532	72	20,2	73	101,33

74. При распределении фенола между водой и бензолом получены следующие данные (c , кмоль/м^3):

c (в воде) 0,0316 0,123 0,327 0,750

c (в бензоле) 0,0770 0,158 0,253 0,390.

Определить коэффициент и показатель распределения в формуле, описывающей закон распределения.

75. Определить криоскопическую константу воды, зная, что раствор, содержащий 0,524 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 75 г H_2O , замерзает при $0,038^{\circ}\text{C}$.

76. Рассчитать эбуллиоскопическую константу воды (температура кипения 100°C), если удельная теплота испарения $2258,10 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг .

77. Коэффициент распределения этилового спирта между CCl_4 и водой равен 0,0244. Каковы будут концентрации (кмоль/м^3)

спирта в равновесных растворах, если 0,1 моль спирта распределяется между 400 мл H_2O и 600 мл CCl_4 ?

78. Удельная электропроводность 0,01 н раствора KNO_3 равна $0,001182 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Подвижность иона K^+ равна $64,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ и иона NO_3^- – $61,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора и степень диссоциации KNO_3 .

79. Рассчитать эквивалентную электропроводность 1 н раствора KNO_3 , если его удельное сопротивление равно $12,42 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

80. Удельная электропроводность 0,1 н раствора AgNO_3 равна $0,00943 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность этого раствора при бесконечном разбавлении равна $115,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$. Найти кажущуюся концентрацию Ag^+ в растворе.

81. Удельная электропроводность 0,05 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH равна $0,000324 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Определить эквивалентную электропроводность, степень электролитической диссоциации и константу диссоциации кислоты, если эквивалентная электропроводность ее раствора при бесконечном разбавлении равна $347,8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$.

82. Рассчитать ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, в котором концентрация Cu^{2+} равна 0,001н и Zn^{2+} – 0,1 н. Значения E^0 равны: $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,74 \text{ В}$ и $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ В}$.

83. Рассчитать эквивалентную электропроводность 1 н раствора KNO_3 , если его удельное сопротивление равно $12,42 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

84. Эквивалентная электропроводность $1,59\cdot 10^{-4}$ моль/л раствора уксусной кислоты при 25^0 С равна $12,77 \text{ см}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Рассчитать константу диссоциации кислоты и рН раствора.

85. Рассчитать активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в 0,2 m растворе AlCl_3 при 25^0 С , если $\gamma_{\pm}=0,305$.

86. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,10 моль/кг KCl и 0,20 моль/кг CuSO_4 .

87. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ при 25^0 С по данным о стандартных электродных потенциалах.

88. ЭДС элемента, в котром обратимо протекает реакция $0,5 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна $0,456 \text{ В}$ при 298 К и $0,439 \text{ В}$ при 293 К . Рассчитать ΔG , ΔH , ΔS .

89. При определении чисел переноса ионов Li^+ в растворе LiCl с хлорсеребряными электродами после электролиза масса серебра, выделившегося в серебряном кулометре, была равна 0,517 г. Концентрация LiCl в среднем пространстве не изменилась и была равна 7,618 мг на 1 г H_2O . Масса анодного слоя 128 г. Найти число переноса Cl^- .

90. Число переноса иона NaCl при 25°C равно 0,605, а молярная электропроводность этой соли при бесконечном разведении – $126,5 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Число переноса аниона SO_4^{2-} в растворе – K_2SO_4 0,515, а молярная электропроводность – K_2SO_4 при бесконечном разведении равна $307,0 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Определить молярную электропроводность Na_2SO_4 при бесконечном разведении.

91. Определить λ_∞ для NH_4OH на основании следующих данных: $\lambda_\infty \text{Ba(OH)}_2 = 22,88$; $\lambda_\infty \text{BaCl}_2 = 12,03$; $\lambda_\infty \text{NH}_4\text{Cl} = 12,98 \text{ см}\cdot\text{см}^2/\text{кг}\cdot\text{экв}$.

92. Построив график зависимости λ от \sqrt{c} , рассчитать λ_∞ для KCl и сравнить с табличными данными [4]. Для 291 К дана зависимость

c , моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г}\cdot\text{экв}^{-1}$	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	122,3	120,0	112,0	98,3

93. Установить область концентраций, для которой применимо уравнение Кольрауша (для раствора KCl), если для 291 К дана зависимость $\lambda = f(c)$:

c , моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г}\cdot\text{экв}^{-1}$	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	122,3	120,0	112,0	98,3

94. Постоянная ячейки $0,41 \text{ см}^{-1}$. Электрическая проводимость насыщенного раствора AgCl равна $8,317 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Удельная электрическая проводимость воды $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{см}^{-1}$. Считая молярную проводимость этого раствора равной предельной проводимости, найти произведение растворимости AgCl .

95. Рассчитать pH раствора, образованного смешением 2 л раствора $0,012 \text{ М HCl}$ и 1 л $0,030 \text{ М HCl}$.

96. Рассчитать pH раствора, полученного разбавлением 200 мл раствора $0,1 \text{ М HNO}_3$ двумя литрами дистиллированной воды.

97. На сколько единиц изменится pH раствора $0,024 \text{ М HBr}$, если его разбавить двукратным объемом дистиллированной воды?

98. Рассчитать pH раствора, образованного смешением 1 л раствора 0,015 КОН и 1,5 л раствора 0,030 М NaOH.

99. Сколько граммов N_2O_5 нужно растворить в 1 л воды, чтобы получить раствор с pH = 1,50? Изменением объема жидкости, вызванным растворением оксида, пренебречь.

100. Сколько граммов NaOH нужно растворить в 4 л воды, чтобы получить раствор с pH = 11,5? Изменением объема жидкости, вызванным растворением щелочи, пренебречь.

101. Сколько граммов Na_2O нужно растворить в 3 л воды, чтобы получить раствор с pH = 11,1? Изменением объема жидкости, вызванным растворением оксида, пренебречь.

102. В каком объемном отношении необходимо смешивать растворы 0,01М HCl и 0,04 М HCl, чтобы получаемые растворы имели pH = 1,80?

103. В каком объемном отношении необходимо смешивать растворы 0,005 М NaOH и 0,035 М NaOH, чтобы получаемые растворы имели pH = 12.

104–112. Рассчитать изменение термодинамических функций ΔH , ΔG , ΔA , ΔS для реакций работающего гальванического элемента по электрохимическим параметрам, приведенным в таблице

Вариант	Реакция	T, К	ЭДС, В	dE/dT, В/град.
104	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	273	1,015	$-4,02 \cdot 10^{-4}$
105	$Zn + 2AgBr = ZnBr_2 + 2Ag$	273	0,84	1,06
106	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	298	0,1880	$-4,8 \cdot 10^{-4}$
107	$Ag + 1/2Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$	298	0,0455	$3,38 \cdot 10^{-4}$
108	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O$	298	2,04	0,00136
109	$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$	298	1,0934	$-4,3 \cdot 10^{-4}$
110	$Zn + 2AgO = ZnO + Ag_2O$	298	1,83	$-4,3 \cdot 10^{-4}$
111	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	303	1,41	$-3,7 \cdot 10^{-4}$
112	$2Ag + ZnCl_2 = 2AgCl + Zn$	273	1,015	$-4,02 \cdot 10^{-4}$

113–118. Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры. При заданной температуре T вычислить E, ΔH , ΔG , ΔA , ΔS и Q, выделяющуюся или поглощающуюся в этом процессе. Расчет производить для 1 моль реагирующего вещества.

Вариант	Т, К	Реакция	Уравнение $E = f(T)$
113	323	$C_6H_4O_2 + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2 + 2e$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$
114	363	$Zn + 2AgCl + ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$
115	313	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,432 - 1,19 \cdot 10^{-3}(T - 228)$
116	298	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$
117	363	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-3}(T - 298)$
118	273	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,869 - 5,5 \cdot 10^{-4}T$

119. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 293 до 373 К? Температурный коэффициент для этой реакции $\gamma = 2$.

120. С помощью правила Вант-Гоффа вычислить, при какой температуре реакция закончится через 15 мин, если при 20^0 С на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости $\gamma = 3$.

121. Вычислить среднее значение температурного коэффициента реакции омыления этилацетата, если константа скорости этой мономолекулярной реакции изменяется с ростом температуры следующим образом:

Т, К	273	293	298
k	1,17	5,08	6,56.

122. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры на 10^0 С: а) при 300 К; б) при 1000 К?

123. Реакция первого порядка при температуре 70^0 С завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль?

124. Для реакции термического разложения N_2O_5 энергия активации равна 103,5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитать:

а) период полураспада реагента при -10^0 С; б) время, необходимое для завершения реакции на 90 % при 50^0 С.

125. Для реакции $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/моль мин, а при температуре 1165 К – 977,0 л/моль мин. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053 К.

126. Пользуясь, зависимостью между временем полураспада и начальным давлением, определить порядок реакции конверсии пара-водорода и орто-водорода при 923 К:

$p, \text{Па} \cdot 10^{-2}$	66,65	133,3	266,6	533,2
$\tau_{1/2}, \text{с}$	64,8	450	318	222

127. Скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрациях веществ A и B, соответственно, $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 2,0 моль/л. Рассчитать константу скорости.

128. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны по 1,5 моль/л. Скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) при $[A] = 1,0$ моль/л. Рассчитать константу скорости и скорость реакции при $[B] = 0,2$ моль/л.

129. Константа скорости реакции второго порядка между этиленом и водородом равна $0,391 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при температуре 400°C . Рассчитать скорость реакции при этой температуре, давлении водорода $15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и давлении этилена $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

130. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание ^{24}Na уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитать период полураспада ^{24}Na .

131. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна $6,72 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$, а при температуре 1165 К – $977,0 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

132. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Найти максимальную скорость этой реакции.

133. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фермат натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$w \cdot 10^6, \text{ моль/л} \cdot \text{с}$	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определить константу Михаэлиса для данной реакции.

134. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,050	0,017	0,010	0,005	0,002
$w \cdot 10^6, \text{ мм}^3/\text{мин}$	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Определить константу Михаэлиса для данной реакции.

135. Определить значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-

аминоасляной кислоты, катализируемого α -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{M}$	$w_0 \cdot 10^7, \text{M/c}$
2,24	4,25
2,24	4,31
1,49	3,52
1,49	3,60
1,12	3,10
1,12	3,12
0,90	2,71
0,90	2,77
0,75	2,45
0,75	2,40

136-143. По значениям констант скоростей реакции (k_1, k_2 – $\text{мин}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$) при двух температурах определите энергию активации, константу скорости k_3 при температуре T_3 , температурный коэффициент скорости и количество вещества, израсходованное за время t , если начальные концентрации равны c_0 . Порядок и молекулярность совпадают.

№	Реакция	T_1, K	K_1	T_2, K	K_2	T_3, K	$t, \text{мин}$	$c_0, \text{ моль/л}$
136	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574	0,0856	497	0,00036	483	60	0,09
137	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550	0,0159	524	0,0026	568	10	0,1
138	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	599	0,00146	672	0,0568	648	28	2,83
139	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	683	0,0659	716	0,375	693	27	1,83
140	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	456	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700	0,0031	923	17	2,38
141	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	628	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780	0,1059	976	18	1,87
142	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525	47059	1251	1073	1423	45	2,83
143	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	986	6,72	1165	977	1053	65	1,75

144. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса-Ментен ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$), скорость реакции уменьшилась на 60 %. Концентрация субстрата равна $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, концентрация ингибитора $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. При какой концентрации субстрата ско-

рость реакции составит 30 % от исходной при той же концентрации ингибитора?

145. При добавлении неконкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса-Ментен ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), скорость реакции уменьшилась на 70 %. Концентрация субстрата равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ингибитора $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При какой концентрации ингибитора скорость реакции составит 35% от исходной?

146. Константа скорости для реакции первого порядка $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320° C . Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

147. Разложение иодида водорода $\text{HI}(\text{г}) = 1/2 \text{ H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{ I}_2(\text{г})$ на золотой поверхности – реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодида водорода уменьшилась с 0,335 до 0,285 М. Рассчитать константу скорости и период полураспада при начальной концентрации $[\text{HI}]_0 = 0,400 \text{ М}$.

148. Реакция второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[\text{A}]_0 = 0,050$ моль/л и $[\text{B}]_0 = 0,080$ моль/л. Через 1 ч концентрация вещества А уменьшилась до 0,020 моль/л. Рассчитать константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

149. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж/моль. При температуре 21° C молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5° C ? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

150. Соль диазония разлагается по уравнению



Процесс разложения представляет реакцию первого порядка. Константы скорости реакции при 297,9 и 303,2 К соответственно равны $9 \cdot 10^{-3}$ и $13 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислить константу скорости при 308,2 К и время, в течение которого распадается 99 % соли диазония при этой температуре.

151–156. Определите порядок и константу скорости реакции, протекающей при заданной температуре Т К, пользуясь данными о ходе процесса во времени t (с начала реакции).

Вариант	Реакция	Время, t, с	Результат контроля за ходом реакции	T, К
1	2	3	4	5
151	$2\text{NCl}_{3(\text{ж})} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$ a - объем $\text{N}_2 \cdot 10^{-6}$, м ³ Cl_2 поглощается	4 6 32 ∞	a 10 13 26 28,5	298,2
152	$2\text{HgCl}_2 + \text{HCOONa} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{CO}_2$ a - концентрация HgCl_2 , моль/л b - концентрация HCOONa , моль/л	0 3 0 3 0 1 0 2,2	a b 0,1034 0,1734 0,0079 - 0,0503 0,1734 0,0316 - 0,1028 1,0227 - 0,9579 0,1028 0,3290 - 0,3279	
153	$2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ В водном растворе: a - объем KMnO_4 , израсходованный на титрование пробы $\cdot 10^{-6}$, см ³	0 11,5 27,1 42,6	a 23,89 19,30 14,50 10,95	303,2
154	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ a - объем 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование 25 $\cdot 10^{-6}$ м ³ пробы, см ³	9 16 52 ∞	a 4,52 7,80 14,19 20,05	298,2
155	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2 a - объем O_2 , см ³	20 40 60 80 100 ∞	11,4 19,9 23,9 27,2 29,5 34,75	313,2
156	H_2O_2 в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением O_2 ; a - объем O_2 , см ³	10 30 ∞	3,3 8,1 15,6	303,2

Часть II

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Введение

Программа

Предмет коллоидной химии. Понятие о дисперсных системах и их классификация. Основные признаки и особенности коллоидных систем, методы их получения и очистки.

Методические указания

Коллоидная химия – это наука, изучающая свойства веществ в дисперсном состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах. Она является научной основой многочисленных технологических процессов, включающих использование или образование дисперсных систем. Например:

- технологии производства современных композиционных и строительных материалов, силикатов (керамики, стекла и т.д.);
- получение дисперсных, пористых структур – катализаторов и сорбентов;
- производство пластмасс, резины, природных и синтетических волокон, клеев, лакокрасочных материалов;
- технологии производства продуктов питания;
- технологии флотации руд;
- разработка и применение поверхностно-активных веществ: флотореагентов, смачивателей, стабилизаторов пен и эмульсий, пеногасителей и деэмульгаторов, компонентов смазок и охлаждающих жидкостей, моющих средств.

Дисперсной называется двух- или многофазная, т.е. гетерогенная система, в которой одна из фаз представляет собой высокодисперсные мельчайшие частицы вещества (агрегат из обычных молекул), или макромолекул, называется *дисперсной фазой*.

Другая фаза, в которой распределены агрегаты дисперсных частиц или макромолекул, называется *дисперсионной средой*. Ус-

ловием образования таких коллоидных систем (коллоидного состояния вещества) является нерастворимость одной фазы в другой.

Дисперсная фаза, состоящая из множества мельчайших частиц, имеет очень большую удельную поверхность раздела с дисперсионной средой. Особые свойства поверхности раздела обуславливают специфические особенности дисперсных систем, что и является причиной выделения данной области знания в отдельную науку – коллоидную химию.

Для характеристики дисперсных систем используются:

- поперечный размер частиц a (для сферических частиц – диаметр d , а для кубических частиц – ребро куба l);
- дисперсность (раздробленность) D – величина, обратная поперечному размеру частиц:

$$D = \frac{1}{a}, [D] = \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1} \quad (2.1)$$

- удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ – это межфазная поверхность ($s_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы (V) или ее массы (m):

$$S_{\text{уд}} = \frac{s_{1,2}}{V}, [S] = \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1};$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{s_{1,2}}{m} = \frac{s_{1,2}}{v\rho}, [S] = \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}, \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Если удельную поверхность относят к массе m дисперсной фазы (дисперсионной среды), то нужно учитывать плотность ρ вещества.

Для системы, содержащей сферические частицы радиусом r , получим:

$$S_{\text{уд}} = \frac{s_{1,2}}{V} = \frac{4\pi \cdot r^2}{4/3\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (2.2)$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{s_{1,2}}{m} = \frac{6}{d\rho}. \quad (2.2 \text{ а})$$

Для системы, содержащей кубические частицы с ребром l , получим:

$$S_{\text{уд.}} = \frac{s_{1,2}}{V} = \frac{6l}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D . \quad (2.3)$$

Дисперсные системы с одинаковыми по размеру дисперсными частицами называются монодисперсными, а с неодинаковыми по размеру частицами – полидисперсными. Реальные системы, как правило, полидисперсны.

Основные отличительные особенности коллоидных систем от истинных растворов следующие:

- способность к рассеиванию света;
- медленная диффузия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- способность к диализу;
- агрегативная неустойчивость дисперсной фазы, проявляемая в виде выделения частиц из дисперсионной среды при добавлении к системе электролитов или под влиянием других внешних воздействий.

Дисперсные системы классифицируют на основе различных свойств.

Классификация по дисперсности

Диапазон дисперсностей очень широк. С одной стороны, это *высокодисперсные (ультрамикрогетерогенные)* коллоидные системы с размерами частиц в интервале $10^{-5} - 10^{-7}$ см. Удельная межфазная поверхность таких систем составляет десятки и сотни квадратных метров на один грамм дисперсной фазы. Ниже этого интервала происходит переход от агрегатов к отдельным молекулам, т.е. к истинным растворам.

Системы, степень дисперсности частиц у которых лежит в ультрамикрогетерогенной коллоидной области, называются *золями*.

При диаметре частиц $10^{-5} - 10^{-3}$ см дисперсные системы называются *микрогетерогенными*. Это порошки, эмульсии, пены и др. Микрогетерогенные системы в соответствии с проявляемыми ими свойствами также относятся к коллоидным системам, хотя подвижность таких крупных частиц в дисперсионной среде резко снижена.

При диаметре частиц $d \geq 10^{-3}$ см дисперсные системы называются грубодисперсными. Это песок, щебень.

Самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах.

Классификация по межфазному взаимодействию

По взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяют на два вида: *лиофильные* и *лиофобные*.

Лиофильными называются системы, где дисперсная фаза имеет высокое сродство к дисперсионной среде, к ним относятся растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). *Лиофобные* – это системы, в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой. К ним относятся коллоидные растворы, микрогетерогенные системы.

Системы, в которых характерна высокая степень энергетического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, называются *лиофильными* (в водной дисперсионной среде – *гидрофильными*, т.е. любящими воду).

Классификация по топографическому признаку

По форме частиц дисперсной фазы различают корпускулярные, фибриллярные (волоконистые) и ламеллярные (пленочные).

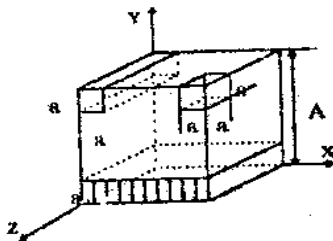


Рис. 5 – Форма дисперсий в зависимости от размера тела по трем координатным осям

В корпускулярных системах частицы дисперсной фазы малы по всем измерениям (частицы, как правило, шарообразные), в фибриллярных – по двум измерениям, в пленочных – по одному измерению (рис. 5).

Классификация по межчастичному взаимодействию

По взаимодействию частиц дисперсной фазы различают *свободнодисперсные* (бесструктурные) и *связнодисперсные* (структурированные) дисперсные системы.

В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны свободно передвигаться в дисперсионной среде.

В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде структуры. Частицы, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать только колебательные движения.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Если в жидкости распределена твердая фаза, то система (Т/Ж) называется *суспензией* или *коллоидным раствором* (в зависимости от интервала размеров частиц). Если дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями, то система (Ж/Ж) называется *эмульсией*, в случае газообразной дисперсионной среды система (Ж/Г и Т/Г) – *аэрозолем*.

Коллоидные системы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, поэтому их можно получать двумя методами прямо противоположными путями:

- дробление крупных частиц до коллоидных размеров (диспергационные методы);
- соединение молекул, атомов, ионов в агрегаты коллоидных размеров (конденсационные методы).

Диспергационные методы – это способы получения лиофобных дисперсных систем путем дробления крупных кусков до агре-

гатов соответствующих размеров. Их можно подразделить на механическое, ультразвуковое и электрическое диспергирование. Диспергирование широко применяется в различных технологических процессах и постоянно происходит в природе; оно производится с применением специального оборудования и требует больших затрат энергии.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название дисперсной системы	Примеры
Жидкость (лиозоли)	Твердое тело	Суспензия, золь	Золи металлов, природные воды
	Жидкость	Эмульсия	Молоко, нефть
	Газ	Пена	Мыльная пена
Твердое тело (солиозоли)	Твердое тело	Минералы, сплавы	Рубин, сталь
	Жидкость	Пористое тело, минералы	Влажный грунт, опал
	Газ	Пористое тело	Активированный уголь, пенопласт, сухой грунт
Газ (аэрозоли)	Твердое тело	Аэрозоль	Пыль, дым
	Жидкость	Аэрозоль	Туман, облако, роса

Измельчение твердых тел производят в мельницах различных конструкций. Высокая частота измельчения может быть достигнута с помощью струйных мельниц, в которых измельчение осуществляется при взаимных соударениях летящих с большой скоростью частиц. Для получения высокодисперсных систем используются коллоидные мельницы, измельчение в которых осуществляется в полях с высоким градиентом скорости, возникающей, например, в тонком зазоре между быстро вращающимся конусом и неподвижной поверхностью; через этот зазор прокачивается дисперсная система.

В интенсификации процессов диспергирования и уменьшения энергетических затрат на эти процессы важную роль играет введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поверхностно-активные вещества способны, с одной стороны, облегчить измельчение за счет действия эффекта адсорбционного понижения проч-

ности (эффект Ребиндера), а с другой – предотвратить сцепление (агрегирование), образующиеся при измельчении частиц.

Например, для измельчения гидрофильных материалов, широко используемых в строительстве, производстве керамических масс, катализаторов, сорбентов и носителей, в качестве жидкой дисперсионной среды при помоле обычно применяется вода. Однако сравнительно высокое поверхностное натяжение воды ($\sigma = 72,75 \text{ мДж/м}^2$) вызывает появление больших капиллярных стягивающих сил в процессе удаления ее после помола и вследствие этого агрегирование частиц на стадии сушки, что требует дополнительную операцию – дезагрегацию уже измельченного материала. Добавление ПАВ в воду снижает величину капиллярных стягивающих сил, предотвращает агрегирование частиц и позволяет провести процесс помола до его завершающей стадии.

Конденсационные методы – это способы получения дисперсных систем путем объединения (конденсации) молекул и ионов в агрегаты соответствующих размеров. Эти методы не требуют специальных машин и дают возможность получать дисперсные системы более высокой дисперсности и управлять дисперсностью.

В основе конденсационного метода лежат процессы возникновения и роста зародышей новых фаз в пересыщенной исходной системе. Дисперсность образующейся системы определяется соотношением скоростей возникновения и роста частиц дисперсной фазы.

По природе сил, вызывающих конденсацию, различают химическую конденсацию и физико-химическую конденсацию.

Химическая конденсация. В этих случаях вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате различных химических реакций, которые приводят к возникновению высоких концентраций слаборастворимого соединения и тем самым к высоким пересыщениям в системе.

Физико-химическая конденсация. Первоначально вещество находится в виде молекул или ионов. Путем изменения давления, температуры и состава фаз создаются условия, при которых вещество конденсируется, образуя дисперсную фазу. Когда частицы достигают коллоидных размеров, конденсация прекращается.

Отдельно выделяют метод *пептизации*, который заключается в том, что при промывании свежеприготовленного осадка небольшим количеством раствора пептизатора образуется высокодисперсная система. При этом из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойного электрического слоя или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц. В результате преодолеваются силы сцепления между частицами.

Полученные коллоидные растворы обычно очищают от низкомолекулярных примесей. Очистка производится методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации. Эти методы основаны на применении полупроницаемых мембран, легко пропускающих молекулы и ионы и задерживающих коллоидные частицы.

Тема: 1. Дисперсные системы и поверхностные явления

Программа

Поверхностное натяжение. Удельная поверхностная энергия дисперсных систем. Адгезия. Когезия. Смачивание. Уравнение Дюпре-Юнга. Адсорбция на твердой поверхности. Изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Уравнение БЭТ. Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость-газ. Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ). Правило Траубе-Дюкло, уравнение Гиббса и его анализ. Уравнение Шишковского. Использование адсорбции в методах очистки воды и растворов.

Методические указания

Наиболее важной характеристикой поверхности является *поверхностное натяжение*. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящийся на 1 м^2 межфазной поверхности. Наличие удельной свободной поверхностной энергии объясняется специфической «нескомпенсированностью» молекулярных сил на поверхности раздела фаз. Для образования новой поверхности затрачивается работа на выведение некоторого числа молекул из объема фаз на их поверхность. Взаимодействие между молекулами

на поверхности отличается от взаимодействий в объеме фаз. На границе жидкость – воздух силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости больше сил взаимодействия между молекулами газа, возникает результирующая сила или внутреннее давление, направленная в глубь жидкости.

Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия, тем больше внутреннее давление. Например, для воды внутреннее давление равно 14800 атм.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики. Изменение внутренней энергии для гетерогенной системы имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.4)$$

где S – энтропия; T – температура; V – объем; p – давление; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал компонента i ; n_i – число молей компонента i .

При постоянных S, V, n_i получим:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i}, \quad (2.5)$$

т.е. поверхностное натяжение есть частная производная от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе молей компонентов.

Уравнение (2.5) можно записать относительно других термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, энергии Гельмгольца и энтальпии) при соответствующих постоянных параметрах:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, p, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i}.$$

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса.

При p, T и n_i - const.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{S, V, n_i}, \quad \text{Дж/м}^2, \text{ Н/м.} \quad (2.5 \text{ а})$$

Поверхностное натяжение σ равно термодинамически обратимой, изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу:

$$\sigma = -\frac{\delta W}{ds_{1,2}},$$

где $\delta W_{\text{обр}}$ – термодинамически обратимая работа, затраченная на образование поверхности площадью $ds_{1,2}$, т.к. работа совершается над системой, то она является отрицательной.

Работу обычно совершают при V,T- const или p,T- const.

При V-,T- const:

$$-\delta W_{\text{обр}} = dF,$$

где F – удельная свободная поверхностная энергия Гельмгольца, Дж, отсюда

$$\sigma = \frac{dF}{ds_{1,2}}, \quad dF = \sigma \cdot s_{1,2}. \quad (2.6)$$

Свободная энергия – это энергия, за счет которой можно произвести работу.

При p,T- const:

$$-\delta_{\text{обр}} W = dG,$$

где G – удельная поверхностная энергия Гиббса, Дж, отсюда

$$\sigma = \frac{dG}{ds_{1,2}}, \quad dG = \sigma \cdot s_{1,2}. \quad (2.7)$$

Таким образом, поверхностное натяжение – это удельная свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности раздела фаз.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры можно получить экспериментально, однако качественные выводы можно сделать из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p, \quad (2.8)$$

где индекс s означает приведение потенциалов к единице поверхности, $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Уравнение (2.8) выведено из соотношения $\Delta U_s = \Delta G_s + T \Delta S_s$, которое выражено аналогично уравнению $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$.

В соответствии со вторым началом термодинамики (1.27) изменение энтропии равно:

$$\Delta S_s = \frac{Q_s}{T},$$

где Q_s – теплота образования единицы поверхности (в обратимом процессе).

Учитывая, что $\Delta G_s = \sigma$, получим следующее выражение:

$$\Delta U_s = \sigma + Q_s \quad (2.9)$$

Из уравнения (2.3) при p -, v -, s -, n_i - и q -const имеем:

$$dG_s = -S_s dT \text{ или } -S_s = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{Q_s}{T}, \quad (2.10)$$

выразив Q и подставив в уравнение (2.9) получим уравнение (2.8).

Для индивидуальных веществ теплота всегда положительна, значит, температурный коэффициент поверхностного натяжения имеет отрицательное значение: $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$, т.е. поверхностное натяжение

понижается с повышением температуры.

Из химической термодинамики известно, что самопроизвольно протекают те процессы, которые приводят к уменьшению свободной энергии Гельмгольца ($dF < 0$) и энергии Гиббса ($dG < 0$).

Так как поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности (2.6, 2.7), то она может уменьшаться как за счет сокращения поверхности, так и за счет уменьшения поверхностного натяжения. К поверхностным явлениям, связанным с уменьшением поверхности, можно отнести:

- стремление капель жидкости или пузырьков газа принять сферическую форму;
- агрегация или коалесценция (слипание) капель в эмульсиях, пузырьков газа в пенах;
- рост кристаллов.

Твердые тела уменьшают свою поверхностную энергию за счет снижения поверхностного натяжения в результате адсорбции других веществ. К этому способны и жидкости, на поверхности которых благодаря стремлению уменьшить поверхностную энергию происходит, кроме того, определенная ориентация молекул, которая обеспечивает уменьшение поверхностного натяжения.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ). По отношению к водным растворам поверхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие дифильное строение, т.е. состоящих из двух частей – полярной группы (-COOH, -CH₂OH, -NH₂) и неполярного углеводородного радикала (R-).

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными (ПИВ). К ним относятся сильные электролиты: соли, щелочи, кислоты.

Для дисперсных систем, обладающих избытком свободной поверхностной энергией, характерен процесс адсорбции.

Адсорбция – это самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы, в случае ПАВ – увеличение концентрации (положительная адсорбция), а в случае ПИВ – уменьшение (отрицательная адсорбция). Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, – адсорбент, а адсорбирующееся вещество – адсорбтив (адсорбат).

Для количественного описания адсорбции применяют три величины.

1. Гиббсовская или избыточная адсорбция (Γ_i) моль/м² – избыток *i*-го компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности.

2. Абсолютная адсорбция (A) моль/м² – количества вещества в поверхностном слое.

3. Удельная адсорбция (α) моль/кг – количества вещества отнесенная к массе адсорбента.

Исходя из второго закона термодинамики, американский ученый Дж. Гиббс вывел уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора. Рассмотрим вывод этого уравнения.

Так как полная энергия поверхности пропорциональна экстенсивным величинам, то:

$$U = TS + \sigma s + \sum \mu_i n_i, \quad (2.11)$$

после дифференцирования имеем

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (2.12)$$

Подставив значение dU из уравнения (2.3) в уравнение (2.12), получим:

$$S dT + s d\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (2.13)$$

При $T = \text{const}$ уравнение (2.13) принимает вид:

$$s d\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (2.14)$$

Все экстенсивные величины поверхности: внутренняя энергия, энтропия, число молей компонентов – зависят от площади поверхности s , поэтому удобнее эти параметры относить к единице площади поверхности. Разделив уравнение (2.14) на площадь поверхности s , получим:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.15)$$

где $\Gamma_i = n_i/s$ поверхностный избыток компонента i в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объемной фазе (гиббсовская адсорбция).

Для системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, химический потенциал любого компонента, в том числе адсорбированного вещества, одинаков во всех контактирующих фазах и в поверхностном слое. Принимая во внимание, что $d\mu_i = R T \ln a_i$, получим:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i} = -\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \frac{a_i}{RT}. \quad (2.16)$$

Для разбавленных растворов, когда коэффициент активности равен единице, а активность равна концентрации c_i , уравнение (2.16) для двухкомпонентной системы можно записать в виде:

$$\Gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \frac{c_i}{RT}, \quad (2.17)$$

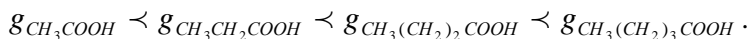
где производная $-\frac{d\sigma}{dc_i} = g$ является мерой поверхностной активности, Дж м²/моль.

Физический смысл поверхностной активности заключается в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции.

Она может быть положительной и отрицательной. Это зависит от природы адсорбируемого вещества и среды (растворителя).

Для ПАВ поверхностная активность $g > 0$, $d\sigma/dc < 0$, $\Gamma > 0$, а для ПИВ – $g < 0$, $d\sigma/dc > 0$, $\Gamma < 0$. В случае водных растворов ПАВ величина поверхностной активности зависит от длины углеводородного радикала.

По правилу Траубе-Дюкло в гомологическом ряду жирных кислот или спиртов поверхностная активность увеличивается в 3-3,5 раза с удлинением углеводородной цепи на одну группу - CH_2 . Например:



Накопление молекул на твердом адсорбенте – физическая адсорбция описывается уравнением Фрейндлиха и Ленгмюра.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = \frac{n}{m} = k \cdot c^{1/a}, \quad (2.18)$$

где n , m – количество адсорбтива (моль) и масса адсорбента (кг) соответственно; c – концентрация адсорбтива, кмоль/м³; k , $1/a$ – эмпирические коэффициенты.

Уравнение Фрейндлиха хорошо описывает адсорбцию для интервала средних концентраций растворов (или давлений газа). Чаще всего оно применяется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln k + 1/a \ln p, \quad (2.19)$$

позволяющей построить линейную зависимость $\ln A$ – $\ln p$ и определить эмпирические константы k и $1/a$.

Уравнение Ленгмюра:

$$a = a_\infty \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}, \quad (2.20)$$

где a – адсорбция, моль/м²; a_∞ – предельная адсорбция, моль/м²; p – равновесное давление адсорбтива в объеме фазы, граничащей с адсорбентом; k – константа адсорбционного равновесия.

При $p \rightarrow 0$ в знаменателе уравнения (2.20) можно пренебречь величиной $k \cdot p$ по сравнению с единицей, тогда $a = a_\infty \cdot k \cdot p$. При $p \rightarrow \infty$ наступает насыщение адсорбционного слоя и $a = a_\infty$. Уравнение Ленгмюра хорошо описывает адсорбцию при небольших давлениях газа, а также поверхностно-активных молекул из растворов

при небольших концентрациях (в этом случае вместо p пользуются величиной c). По значению a_∞ может быть определена важная характеристика твердого адсорбента – активная удельная поверхность $S_{уд}$. Если известна S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой газа или ПАВ в насыщенном монослое, то:

$$S_{уд} = a_\infty \cdot S_0 \cdot N_A, \quad (2.21)$$

где N_A – число Авогадро.

Уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty k} \cdot \frac{1}{p} \quad (2.22)$$

позволяет графически определить a_∞ и k .

При разработке теории мономолекулярной адсорбции газа на твердом адсорбенте Ленгмюр исходил из следующих допущений:

- адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;

- адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента эквипотенциальна;

- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер):

$$a = \frac{a_\infty \cdot c \cdot \frac{P}{p_s}}{\left(1 - \frac{P}{p_s}\right) \left[1 + (c - 1) \frac{P}{p_s}\right]}, \quad (2.23)$$

где c – константа, p – равновесное давление пара в окружающем пространстве при заданных условиях, p_s – давление насыщенного пара при данной температуре.

Уравнение БЭТ описывает S-образную изотерму адсорбции. Согласно теории БЭТ:

- на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров;

- каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для адсорбции молекул второго слоя, а молекулы вто-

рого слоя – активные центры для адсорбции молекул третьего слоя и т.д.;

- взаимодействием соседних молекул в рамках одного слоя пренебрегают.

Адсорбция кислорода на поверхности мелких порошков и аэрозолей в ряде случаев приводит к резкому ускорению процесса окисления дисперсной фазы, что может стать причиной самовозгорания и даже взрыва, например, мелкодисперсной муки, мучной, сахарной пыли и т. п. Адсорбция ионов из растворов важна по крайней мере в двух отношениях. Благодаря адсорбции ионов частицы дисперсной системы типа твердые частицы – жидкость приобретают двойной электрический слой (ДЭС). Адсорбция ионов является основой ионообменной хроматографии.

Различают избирательную и обменную адсорбции ионов. Суть избирательной адсорбции состоит в том, что *на поверхности твердого тела адсорбируются из раствора те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку твердого тела, образуют с ним нерастворимое соединение и находятся в растворе в избытке*. Эту особенность адсорбции ионов называют правилом Панета-Фаянса.

В случае обменной адсорбции между твердой поверхностью (частицей) и раствором происходит обратимый и эквивалентный обмен ионами одного и того же знака.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ отражается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + k \cdot c), \quad (2.24)$$

где σ_0 ; σ – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора на границе с воздухом соответственно; B – константа, k – константа адсорбции, c – концентрация вещества в растворе.

Если пренебречь разницей между избыточной и абсолютной адсорбцией ($\Gamma = A$), то можно приравнять правые части уравнений Гиббса (2.17) и Ленгмюра (2.20) и получить зависимость поверхностной активности от концентрации

$$g \frac{c}{RT} = A_\infty \frac{kc}{kc + 1},$$

отсюда

$$g = B \frac{k}{kc + 1}, \quad (2.24 \text{ а})$$

где $B = A_{\infty} RT$, коэффициент B определяет предельную адсорбцию.

Подставив в уравнение (2.24а) $g = -d\sigma/dc$ и интегрируя, получаем уравнение Шишковского (2.24):

$$-\frac{d\sigma}{dc} = B \frac{kc}{kc + 1},$$

$$\sigma = -\int B \frac{kc}{kc + 1} dc = \sigma_0 - B \ln(kc + 1). \quad (2.24 \text{ б})$$

Эмпирическое уравнение Шишковского является следствием теоретических уравнений Гиббса и Ленгмюра. Вывод его вскрывает природу константы B и объясняет причину его несовершенства. Действительно, уравнение Шишковского справедливо при умеренных концентрациях, для больших концентраций поверхностное натяжение стремится к отрицательным значениям.

К поверхностным явлениям, снижающим поверхностное натяжение, кроме адсорбции относят адгезию, смачивание и растекание.

Адгезия – слипание двух разнородных твердых тел или жидких поверхностей за счет межмолекулярных сил. Если привести в контакт две взаимно нерастворимые жидкости или жидкость - твердое тело, или два твердых тела, то под действием межмолекулярных сил они прочно прилипают друг к другу, так что для их разделения нужно произвести определенную работу. Адгезия – это самопроизвольное поверхностное явление, которое приводит к снижению поверхностной энергии.

Работа адгезии W_a характеризует прочность адгезионной связи, отнесенной к единице площади, Дж/м². Равновесную работу адгезии можно сопоставить с равновесной работой когезии. Когезия отражает межмолекулярное взаимодействие внутри гомогенной фазы

Равновесная работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения, т.е.

$$W_k = 2 \sigma. \quad (2.25)$$

Работа адгезии для двух конденсированных фаз, имеющих поверхности на границе с воздухом, равна:

$$W_a = \sigma_{ж-г} + \sigma_{ж-т} + \sigma_{т-г} \quad (2.26)$$

Это уравнение называется уравнением *Дюпре*.

Смачивание – это разновидность адгезии, относится к взаимодействию жидкости – твердое тело. Степень смачивания поверхности жидкости определяется косинусом краевого угла смачивания (θ). Равновесные краевые углы определяются уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т}}{\sigma_{ж-г}} \quad (2.27)$$

Из уравнения (2.27) следует, что если $\sigma_{т-г} > \sigma_{ж-т}$; $\cos\theta > 0$ ($\theta < 90^\circ$), – жидкость смачивает поверхность, если $\sigma_{т-г} < \sigma_{ж-т}$ $\cos\theta < 0$ ($\theta > 90^\circ$), то не смачивает.

Растекание – тоже разновидность адгезии, но относится к взаимодействию жидкость-жидкость.

Уравнение Дюпре-Юнга, полученное в результате сочетания уравнения Дюпре с уравнением Юнга, отражает влияние смачивания на адгезионное взаимодействие:

$$W_a = \sigma_{ж-г} \cdot (1 + \cos\theta). \quad (2.28)$$

Чем лучше смачивание ($\theta < 90^\circ$), тем больше работа адгезии.

Разделив обе части уравнения на 2σ , получим:

$$\frac{W_a}{2\sigma} = \frac{1 + \cos\theta}{2}, \text{ или } \frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2}. \quad (2.29)$$

Из уравнения (2.29) можно сделать выводы:

- 1) при $\theta = 0^\circ$ $\cos\theta = 1$, $W_a = W_k$;
- 2) при $\theta = 90^\circ$ $\cos\theta = 0$, $W_a = W_k/2$;
- 3) при $\theta = 180^\circ$ $\cos\theta = -1$, $W_a = 0$. Такого состояния практически не бывает, так как некоторая адгезия всегда существует.

Тема 2. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Программа

Кинетические свойства дисперсных систем: броуновское движение, диффузия, осмос. Оптические свойства. Эффект Фарадея-Тиндаля. Рассеивание света коллоидными системами, его ме-

ханизм. Уравнение Рэлея, границы его применимости. Ультрамикроскопия и ее применение для изучения дисперсных систем.

Методические указания

Броуновское движение дисперсных (раздробленных) частиц обусловлено беспрерывными их соударениями с молекулами дисперсионной среды, находящимися в постоянном тепловом движении. Результирующая сила этих толчков хаотически передвигает дисперсную частицу в различных направлениях, и ее сложный путь охватывает определенный объем пространства. Это ломаный путь неопределенной конфигурации может быть охарактеризован средним сдвигом частицы $\bar{\Delta}$ за время τ (с). Он представляет собой отрезок прямой, соединяющий начальную точку движения ($\tau = 0$) с положением частицы в момент времени τ .

Величина смещения дисперсной частицы со временем описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского, выведенным на основании статистических законов:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}, \quad (2.30)$$

где τ – время, с; r – радиус частиц дисперсной фазы, м; N_A – число Авогадро.

Интенсивность броуновского движения частиц в дисперсных системах значительно ниже, чем в истинных растворах. Это связано с относительно большими размерами дисперсных частиц.

С тепловым движением частиц тесно связано явление диффузии. *Диффузия* – самопроизвольное выравнивание концентраций дисперсных частиц по всему объему раствора. В 1855 г. Фик по аналогии с уравнением теплопроводности сформулировал закон диффузии (первый закон Фика), согласно которому

$$i_{\text{диф.}} = -\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (2.31)$$

где $i_{\text{диф.}}$ – поток диффузии, равный количеству вещества, проходящего за 1 с через единицу площади сечения s , нормального к направлению диффузии; D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); m – количество продиффундировавшего вещества; dc/dx – градиент концентрации.

Знак «минус» перед правой частью равенства поставлен потому, что производная dc/dx имеет отрицательное значение, так как с увеличением значений x величина c уменьшается.

Принимая $dc/dx = -1$, $s = 1$ и $t = 1$, получим $D = m$, т.е. коэффициент диффузии D численно равен количеству вещества, продиффундировавшего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

В 1908 г. Эйнштейном было выведено соотношение, связывающее коэффициент диффузии D с абсолютной температурой T , вязкостью η и радиусом частиц дисперсной фазы r :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} . \quad (2.32)$$

Связь между коэффициентом диффузии и средним сдвигом частиц описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского, выведенным на основании статистических законов:

$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau , \quad (2.33)$$

где τ – время, за которое происходит смещение частицы (продолжительность диффузии). Последние два уравнения позволяют рассчитывать различные параметры, связанные с броуновским движением дисперсных частиц. Так, по экспериментальным значениям D можно рассчитать средний радиус r сферических частиц, а затем молярную (мицеллярную) массу вещества M :

$$M = \frac{4}{3\pi r^3 \rho N_A} , \quad (2.34)$$

где ρ – плотность вещества мицеллы (кг/м^3).

Осмоз – избирательная диффузия молекул дисперсионной среды (растворителя) через полупроницаемую мембрану. *Осмотическое давление* – это давление, которое необходимо приложить к раствору по ту сторону мембраны, куда движутся молекулы растворителя, чтобы предотвратить перенос растворителя, то есть осмос. Явление осмоса применимо как к молекулярным, так и к коллоидным растворам.

Величина осмотического давления определяется только частичной концентрацией (концентрация коллоидных частиц) и не зависит от их природы и размера. Для разбавленного коллоидного

раствора осмотическое давление рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = c^* \cdot k \cdot T, \quad (2.35)$$

где π – осмотическое давление (н/м^2), c^* – частичная концентрация (частиц/ м^3): это число частиц в единице объема.

Следует отметить, что для растворов ВМС частичная масса совпадает с молярной массой.

Осмотическое давление, зависящее от числа кинетических единиц в единице объема, для дисперсных систем значительно меньше, чем для истинных растворов, так как концентрация частиц в коллоидной системе обычно очень мала по сравнению с концентрацией молекул в истинном растворе (при одинаковой весовой концентрации).

Характерным свойством дисперсных частиц является рассеяние света в виде светящегося конуса, что связано с явлением отражения света от поверхности частиц, его преломлением, если частицы прозрачные и с дифракцией. Рассеяние света, таким образом, определяется гетерогенностью дисперсной системы и проявляется в виде эффекта Тиндаля.

Долю рассеянного света определяет уравнение Рэлея, которое было выведено для «белых золь» (для неокрашенных дисперсных систем, имеющих форму шара):

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{24\pi^3(n_1^2 - n_2^2)}{(n_1^2 + 2n_2^2)} \frac{vU^2}{\lambda^4}, \quad (2.36)$$

где n_1 , n_2 – показатели преломления дисперсных частиц и среды; v – численная концентрация дисперсной фазы; U – объем частиц (м^3), для шарообразных частиц он равен $4\pi r^3$; λ – длина световой волны (м); J_0 – интенсивность падающего потока; J_p – интенсивность рассеянного света.

Из уравнения (2.36) следует, что интенсивность рассеянного света I_p зависит от показателей преломления веществ дисперсной фазы n_1 и дисперсионной фазы n_2 .

При равенстве показателей преломления частиц и среды рассеяния не происходит. Например, эмульсия глицерина в четыреххлористом углероде.

По уравнению Рэля получаем обратную зависимость интенсивности рассеянного света I_p от λ^4 : чем меньше длина волны, тем рассеяние выше. Поэтому, фиолетовый свет ($\lambda = 380 - 450$ нм) рассеивается более интенсивно (≈ 16 раз выше) по сравнению с красным ($\lambda = 620 - 760$ нм). Этим объясняется голубой цвет неба и использование синих ламп для светомаскировки.

И, наконец, рассеяние света зависит от размеров частиц и их численной концентрации. Рэлеевское рассеяние света пропорционально третьей степени размера частиц:

$$J_p = k \cdot v_m \frac{4\pi r^3}{\rho}, \quad (2.37)$$

где v_m – массовая концентрация; ρ – плотность частиц дисперсной фазы; k – коэффициент пропорциональности (другие члены уравнения Рэля постоянны).

Явление светопоглощения дисперсными системами описывается уравнением Ламберта-Бугера-Бэра:

$$J_{пр} = J_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}, \quad (2.38)$$

где $J_{пр}$ – интенсивность прошедшего света, ε – коэффициент поглощения, c – концентрация; l – толщина поглощающего слоя.

Так как $\ln J_0/J = D$ – оптическая плотность, уравнение (2.38) удобнее записать так:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (2.39)$$

Оптическая плотность линейно зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя. Также она характеризует ослабление света данной системы в целом в результате светопоглощения. В случае «белых золь», когда светопоглощение отсутствует, определение размеров частиц возможно методом турбидиметрии:

$$D = \tau = K \cdot \lambda^{-n}, \quad (2.40)$$

где τ – мутность, величина, характеризующая способность системы рассеивать свет; n – показатель дисперсности, изменяется в пределах от 2 до 4 (при $n = 4$ высокодисперсная система обладает Рэлеевским светорассеянием; при $n = 2$ светорассеяние не подчиняется закону Рэля).

По результатам измерения строят график зависимости $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ и по тангенсу угла наклона к оси абсцисс находят показатель степени n . По значению n определяют средний диаметр частиц, используя данные экспериментальной кривой Геллера (табл.1): $n =$

$f(z)$, где $z = \frac{8\pi \cdot r}{\lambda}$, характеризует соотношение между размером частицы и длиной волны падающего света.

Таблица 1 – Показатель степени (n) в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	z	n	z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
1	2	3	4
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,5	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0		

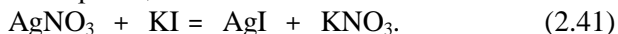
Тема 3. Электрокинетические свойства дисперсных систем

Программа

Образование и строение двойного электрического слоя на поверхности дисперсной частицы. Мицеллярная теория строения коллоидной частицы. Термодинамический и электрокинетический потенциалы: факторы, определяющие их величину. Изоэлектрическое состояние и процесс перезарядки дисперсной частицы. Электропроводность дисперсных систем. Электроосмос и электрофорез.

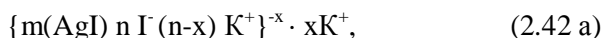
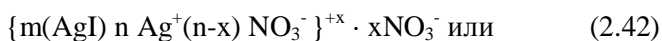
Методические указания

В дисперсной системе за счет избирательной адсорбции твердыми частичками одного из ионов электролита на поверхности раздела фаз может возникать двойной электрический слой (ДЭС) определенного строения. Так, при получении мелкодисперсного осадка иодистого серебра из хорошо растворимых исходных компонентов по реакции



для стабилизации, повышения устойчивости образующегося золя AgI всегда берется небольшой избыток одного из электролитов. Тогда избыточные над стехиометрией реакции (2.41), одноименные осадку ионы Ag^+ (в случае избытка в растворе $AgNO_3$) или Γ (при избытке KI) будут адсорбироваться на поверхности осадка AgI, встраиваясь в его кристаллическую решетку. Избыточно адсорбированные ионы носят название *потенциалопределяющих ионов*. Они образуют внутреннюю часть ДЭС. К ним притягиваются электростатическими силами ионы противоположного знака заряда (противоионы) – NO_3^- (в первом случае) или K^+ (во втором), образуя внешнюю обкладку ДЭС. При этом часть противоионов будет находиться в растворе у самой поверхности дисперсной фазы (адсорбционный слой), а остальная часть диффузно распределяется в растворе, образуя «облако» из противоионов (диффузный слой). Такая коллоидная частица вместе с противоионами называется *мицеллой* и в целом является электронейтральной. Однако сама твердая фаза в первом случае адсорбции будет заряжена положительно, а во втором – отрицательно.

Строение мицеллы для 1,1-зарядных электролитов изображают следующей формулой:



где m – количество молекул AgI в частице осадка; n – количество потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности твердой частицы осадка; $(n - x)$ – количество противоионов; x – количество диффузных противоионов.

В этих формулах частички осадка AgI является агрегатом мицеллы; агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами образуют ядро мицеллы; ядро с плотной частью противоионов составляют заряженную коллоидную частицу, а коллоидная частица вместе с диффузными противоионами образуют мицеллу.

Наличие ЭДС, с одной стороны, обуславливает электрокинетические явления в дисперсных системах, т.е. передвижение твердой или жидкой дисперсной фазы под воздействием приложенной к системе разности потенциалов. С другой стороны, в случае при-

нудительного передвижения частиц или жидкости, в дисперсной системе появляется электрическое поле.

Так, если пропускать постоянный ток через мицеллярный раствор, то наблюдается направленное движение коллоидных частиц относительно жидкой дисперсионной среды к катоду (реакция 2.42) или к аноду (реакция 2.42 а). Это явление получило название *электрофореза*. Наблюдение за электрофорезом позволяет по направлению движения дисперсной фазы определять знак заряда коллоидных частиц.

Если же дисперсной фазе придать неподвижность относительно движущейся жидкости и к такой системе приложить разность потенциалов, то в электрическом поле за счет движения ионов диффузной части ДЭС происходит направленное передвижение жидкости к соответствующему полюсу. Такой процесс называется *электроосмосом*. Причина электрофореза и электроосмоса, как и других электрокинетических явлений, заключается в разности зарядов твердой и жидкой фазы, движение которых вызывается приложенной извне разностью потенциалов. Отметим при этом, что при движении, например, отрицательно заряженной частицы к аноду диффузные противоионы лишь частично двигаются к катоду, тогда как оставшаяся часть диффузного слоя вследствие значительных электрических и адсорбционных сил в мицелле вместе с ней движется к полюсу своего знака заряда.

Явление электрофореза и электроосмоса широко применяются в исследовательской и прикладной практике. Электрофорез белков исследуется, например, для их разделения и анализа, а электроосмос применяется для удаления влаги из пористых систем.

При движении одной фазы относительно другой в коллоидной системе наблюдается скачок потенциала между жидкостью, непосредственно связанной с поверхностью частицы, и всей остальной жидкостью. Это явление называется *электрокинетическим* (или *дзета-*) *потенциалом*. Чем больше слой противоионов ДЭС (или чем больше ионов находится в диффузной части), тем больше значение ξ -потенциала. Состояние дисперсной системы, при котором ξ -потенциал равен нулю, называется *изоэлектриче-*

ским состоянием. Величина дзета-потенциала (в вольтах) рассчитывается по формуле:

$$\xi = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (2.43)$$

где U – скорость передвижения границы золь-жидкость при электрофорезе, м/с; η – вязкость дисперсионной среды, Па·с; ε – диэлектрическая проницаемость среды (для воды она равна 81); ε_0 – электрическая постоянная жидкости, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; H – градиент напряженности внешнего поля, В/м.

Тема 4 . Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Программа

Понятие об агрегативной и кинетической устойчивости дисперсных систем и их зависимость от различных факторов. Коагуляция дисперсных систем как физический процесс. Влияние электролитов на скорость коагуляции. Порог коагуляции, правило Шульце-Гарди. Методы защиты дисперсных систем от процесса коагуляции.

Методические указания

Некоторые коллоидные системы могут существовать неограниченно долго, однако большинство из них неустойчивы и постепенно разрушаются. Устойчивость дисперсной системы характеризуется способностью дисперсной фазы сохранять во времени как исходные размеры частиц, так и равномерно распределяться в дисперсионной среде.

Н.П. Песковым было предложено различать седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивости дисперсных систем.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость – это способность системы противостоять действию силы тяжести.

При седиментации (оседании) частиц в поле силы тяжести их движение осуществляется под действием силы F_g , равной весу частиц в данной среде. Для сферических частиц радиусом r

$$F_g = 4/3 \pi r^3 (\rho - \rho_0) g,$$

где g – ускорение свободного падения; ρ и ρ_0 – плотности вещества частицы и дисперсионной среды соответственно. Движению частиц в вязкой (ньютоновской) среде противодействует возникающая сила вязкого сопротивления F_η определяемая законом Стокса:

$$F_\eta = B v = 6 \pi r \eta v,$$

где B – коэффициент трения частиц; η – вязкость дисперсионной среды; v – скорость движения.

Ускоренное движение частиц под действием силы тяжести происходит до тех пор, пока сила F_g не уравновесится силой вязкого сопротивления F_η после чего движение становится равномерным и осуществляется с постоянной скоростью:

$$v = \frac{4/3\pi \cdot r^3 g(\rho - \rho_0)}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (2.44)$$

Как видно из уравнения (2.44), скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса. Поэтому по скорости седиментации частиц с известной плотностью можно определить их размер или, если система полидисперсна, распределение по размерам. При этом определяется характер распределения частиц по высоте и его изменения во времени. Распространенным методом определения размеров частиц дисперсной фазы и характера их распределения по размерам является *седиментационный анализ*.

Для характеристики седиментации часто используют поток седиментации $i_{\text{сед}}$:

$$i_{\text{сед}} = v \cdot v = \frac{4/3\pi \cdot r^3 (\rho - \rho_0) g}{6\pi \cdot \eta \cdot r} v, \quad (2.45)$$

где v – концентрация частиц в дисперсной системе.

Седиментация частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести приводит к концентрированию частиц в нижней части сосуда (или в верхней части, если плотность частиц дисперсной фазы ниже плотности дисперсионной среды). Для частиц достаточно малого размера, у которых склонность к седиментации выражена слабее, а коэффициент диффузии – выше, седиментации противо-

стоит стремление к равномерному распределению частиц по высоте вследствие броуновского движения. Если между процессами седиментации и диффузии наступает равновесие (седиментационно-диффузионное равновесие), устанавливается *равновесное* распределение частиц по высоте. Этому условию отвечает равенство потоков $i_{\text{сед}} = i_{\text{диф}}$. (учитывая, что градиент концентрации изменяется по высоте, заменяем x на h , c на v):

$$-D \frac{dv}{dh} = v v, \text{ или } \frac{dv}{v} = -\frac{v}{D} dh.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от 0 до h и соответственно от v_0 до v , получаем

$$\ln(v_0/v) = (v/D) \cdot h, \quad v = v_0 \exp[-(v/D)h],$$

где v_0 – концентрация частиц на дне сосуда, а v – концентрация частиц на высоте h от дна.

$$v = v_0 \cdot e^{-(v/D)h}. \quad (2.46)$$

Это гипсометрический закон, которому подчиняется распределение молекул газа по высоте.

Агрегативная устойчивость – это способность дисперсной системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной поверхностной энергии на межфазовой границе.

В таких системах действуют те или иные факторы устойчивости дисперсных систем. Выделяют термодинамические и кинетические факторы устойчивости:

1) *электростатический фактор (термодинамический)*.

Снижается поверхностное натяжение вследствие возникновения ДЭС и дзета-потенциала на поверхности частиц;

2) *адсорбционно-сольватный фактор (термодинамический)*.

Снижается поверхностное натяжение при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой. В качестве стабилизатора используются коллоидные ПАВ;

3) *энтропийный фактор (термодинамический)*. Дисперсная фаза стремится к равномерному (хаотичному) распределению по объему системы под действием теплового движения. Это приводит к увеличению энтропии и уменьшению свободной поверхностной энергии. Поэтому система самопроизвольно стремится оттолкнуть частицы друг от друга;

4) *структурно-механический фактор* (кинетический). На поверхности частиц образуются пленки, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует энергии и времени. В качестве стабилизатора используются ВМС;

5) *гидродинамический фактор* (кинетический). Увеличение динамической вязкости и плотности дисперсионной среды снижает скорость движения частиц.

Устойчивость дисперсных систем определяется балансом энергии притяжения $U_{\text{пр}}$ и энергии отталкивания $U_{\text{отт}}$. Энергия притяжения обусловлена межмолекулярными силами, главным образом силами Ван-дер-Ваальса. По теории ДЛФО энергия отталкивания убывает с расстоянием по экспоненциальному закону.

Теория ДЛФО была развита в работах Б.В.Дерягина, Л.Д.Ландау, Е. Фервея, Дж. Овербека и получила название *теории ДЛФО* по имени ее создателей. Она основана на сопоставлении электростатического отталкивания диффузных ионных слоев частиц и их молекулярного притяжения. При сближении частиц диффузные слои перекрываются, и образуется тонкий слой жидкости. До перекрытия свободная энергия систем была неизменной, а давление между телами было равно давлению в объеме жидкости. После перекрытия свободная энергия системы изменяется, а в прослойке жидкости возникает «расклинивающее давление» π , т. е. давление, которое раздвигает, «расклинивает» частицы. «Расклинивающее давление» – это то избыточное давление, которое необходимо приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую пленку, чтобы ее толщина h оставалась постоянной, т.е. система находилась в состоянии термодинамического равновесия. «Расклинивающее давление» может быть как положительным, т.е. *препятствовать* утоньшению пленки, так и отрицательным – *способствовать* ее утоньшению.

Суммарная энергия взаимодействия частиц равна:

$$U = U_{\text{отт}} + (-U_{\text{пр}}) = U_{\text{отт}} - U_{\text{пр}}$$

Если $U_{\text{отт}} > U_{\text{пр}}$, то преобладают силы отталкивания и золь является агрегативно устойчивым. Если $U_{\text{отт}} < U_{\text{пр}}$, то преобладают силы притяжения между частицами, происходит коагуляция.

Коагуляция – процесс самопроизвольного укрупнения (слияния) дисперсных частиц, который может происходить при воздей-

ствии на дисперсную систему различных факторов: при интенсивном перемешивании или встряхивании, нагревании или охлаждении, облучении светом или пропускании электрического тока, при добавлении к системе электролитов. Во всех случаях воздействия на систему происходит уменьшение энергии связи диспергированных частиц с дисперсионной средой. Так, добавление электролита вызывает сжатие диффузного слоя в коллоидной частице и, следовательно, понижение величины электрокинетического потенциала. Это приводит к уменьшению электростатического отталкивания коллоидных частиц и, как следствие, к большей вероятности их слипания (медленная коагуляция). Минимальная концентрация электролита, добавляемого к дисперсной системе, при которой наступает явная коагуляция, называется *порогом коагуляции* (C_k). Порог коагуляции определяется температурой, природой добавляемого электролита, знаком заряда добавляемого иона (действует ион, заряженный противоположно коллоидным частицам) и числом заряда этого иона. Так, для трех-, двух- и однозарядных ионов явная коагуляция наступает при концентрации электролитов, соотносящихся между собой как: 1:25:500 (*правило Шульце-Гарди*).

Порог коагуляции рассчитывается по следующему уравнению:

$$C_k = \frac{c_{эл} V_k}{V_{золь}}, \text{ кмоль/м}^3. \quad (2.47)$$

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей силой* (γ):

$$\gamma = \frac{1}{c_k}. \quad (2.48)$$

Теоретическим путем авторы теории ДЛФО пришли к выводу, что порог коагуляции зависит от формы заряда:

$$c_k = 1 / Z^6, \quad (2.49)$$

т.е. порог коагуляции обратно пропорционален заряду противоионов в шестой степени.

Теорию быстрой коагуляции разработал Смолуховский, им было выведено уравнение для расчета константы скорости коагуляции (k):

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (2.50)$$

где n_0 и n – число частиц в единице объема системы до начала коагуляции и к моменту времени τ , соответственно.

Константа скорости коагуляции зависит от коэффициента диффузии (D) и радиуса частиц (r):

$$k = 8\pi D \cdot r. \quad (2.51)$$

По формуле Стокса-Эйнштейна коэффициент диффузии сферических частиц зависит от их размера:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (2.52)$$

С учетом формул (2.51) и (2.52) уравнение коагуляции примет вид:

$$k = \frac{4RT}{3\eta N_A} = \frac{4kT}{3\eta}, \quad (\text{м}^3/\text{с}) \quad (2.53)$$

где η – вязкость среды, Па·с; N_A – число Авогадро.

Смолуховский ввел также понятие о времени половинной коагуляции, согласно которому время, необходимое для уменьшения первоначального числа частиц в два раза, связано с их исходным:

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}, \quad (2.54)$$

где θ – время половинной коагуляции, с; τ – время от начала коагуляции, с.

Если преобразовать уравнение к виду:

$$\frac{n_0}{n} = 1 + \frac{\tau}{\theta}, \quad (2.54 \text{ а})$$

то получим линейную зависимость в координатах $n_0/n = f(\tau)$.

Явление, обратное коагуляции, т. е. разрушение агрегатов частиц под действием чистой дисперсионной среды или растворенных веществ, называется *пептизацией*.

Тема 5. Структурированные дисперсные системы

Программа

Структурированные системы и их типы взаимодействия: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Свойства структур: тиксотропия, синерезис, набухание, ползучесть. Структурно-механические свойства дисперсных систем.

Методические указания

В процессе коагуляции в коллоидном растворе происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы – образуется структура. Структурообразование в дисперсных системах является самопроизвольным (термодинамически выгодным) процессом сцепления частиц, приводящим к уменьшению свободной энергии.

В зависимости от характера сцепления частиц П.А. Ребиндер предложил подразделить структурированные системы на два класса:

- коагуляционные структуры (тиксотропно-обратимые гели);
- конденсационно-кристаллизационные структуры (необратимо разрушающиеся).

Коагуляционная структура образуется за счет сцепления частиц Ван-дер-ваальсовыми силами через равновесные прослойки дисперсионной среды в рыхлые каркасы-гели.

Для этих структур характерны следующие свойства: тиксотропия, синерезис, небольшая прочность, набухание, ползучесть.

Наличие жидкостной прослойки между частицами обуславливает небольшую прочность структуры и механическую обратимость – способность к самопроизвольному восстановлению после механического разрушения (*тиксотропия*), вместе с тем придает ей эластичность и пластичность. Чем толще прослойка среды, тем меньше сказывается действие межмолекулярных сил, тем менее прочна структура и тем жидкообразнее система.

На гелеобразование могут влиять следующие *факторы*:

- концентрация дисперсной фазы, так как с повышением численной концентрации число контактов, приходящихся на еди-

ницу объема системы, и скорость установления контактов возрастают;

- размеры частиц; чем меньше размеры частиц при постоянной концентрации дисперсной фазы, тем больше образуется контактов;
- форма частиц; если частицы анизодиаметричны и имеют концы, углы и ребра, образование геля облегчается, т.к. в этих местах двойные электрические слои или сольватные оболочки наименее развиты;
- температура; с повышением температуры в результате интенсивности броуновского движения лиофобные гели переходят в структурированную жидкость, а затем, при более высоких температурах, могут переходить даже в неструктурированные жидкости;
- механическое воздействие, например перемешивание, обычно препятствует образованию геля.

Однако в некоторых случаях время образования геля из агрегативно-неустойчивых зелей с сильно анизодиаметрическими частицами (например, золя $V_2 O_5$) можно значительно сократить, если сосуд медленно вращать. Это явление получило название *реопексии* (греч. – образование геля при движении).

Синерезис – самопроизвольное уменьшение размеров геля за счет выделения дисперсионной среды, содержащейся в структуре геля. В результате синерезиса гелеобразная система может превратиться в сплошное кристаллическое тело. Самопроизвольный переход коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную с «выжиманием» жидкости – типичный пример синерезиса.

Набухание – процесс обратный синерезису. Системы с коагуляционной структурой, из которых удалена дисперсионная среда (ксерогели), способны поглощать эту среду при контакте с ней. При этом происходит раздвижение элементов структуры геля и заполнение образовавшихся промежутков дисперсионной средой. Этот процесс называется *набуханием*.

Конденсационно-кристаллизационная структура образуется при непосредственном химическом взаимодействии между частицами и их срастании с образованием жесткой объемной структуры. Если частицы аморфны, образующиеся структуры принято назы-

вать конденсационными, а если частицы кристаллические, структуры называются кристаллизационными.

Конденсационно-кристаллизационные структуры не могут проявлять свойства тиксотропии, синерезиса, набухания – они проявляют упруго-хрупкие свойства. Типичной конденсационной структурой является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационное структурообразование имеет большое значение для твердения минеральных вяжущих веществ в строительных материалах на основе цементов, гипса или извести.

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем с твердой дисперсионной средой. Они придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Материалы и изделия, используемые человеком в его практической деятельности, являются твердыми телами, имеющими конденсационно-кристаллизационную структуру (металлы, керамика, бетон и т.д.), а сырье и промежуточные продукты чаще всего представляют собой жидкообразные или твердообразные системы с коагуляционной структурой.

В процессе изготовления материалов и изделий из них, как правило, осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным.

Переход бесструктурной системы в структурированную *коагуляционную* является обратимым, а переход структурированной жидкообразной системы в *твердообразную* – необратимым.

Бесструктурные системы, жидкообразные коагуляционные и твердообразные системы различаются по структурно-механическим свойствам (вязкости, упругости, прочности и пластичности).

Структурно-механические свойства систем исследуют методами *реологии*.

Реология – наука о деформациях и течении материальных систем. Она изучает механические свойства систем по проявлению деформации под действием внешних напряжений (давления).

Разбавленные агрегативно устойчивые дисперсные системы (бесструктурные системы), подобны свойствам дисперсионной среды, подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Эйнштейна и

называются *ньютоновскими жидкостями*. Закон Эйнштейна описывает зависимость вязкости η таких систем от концентрации дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi) \text{ или } \eta_{yo} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi, \quad (2.55)$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, Па с; φ – объемная доля дисперсной фазы; α – коэффициент формы частиц (для сферических частиц $\alpha = 2,5$); $\eta_{уд.}$ – удельная вязкость.

Уравнение Эйнштейна соблюдается для дисперсных систем, течение которых подчиняется закону Ньютона:

$$P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau} = \eta \dot{\gamma}, \quad (2.56)$$

где P – напряжение сдвига, Па; $\gamma, \dot{\gamma}$ – соответственно деформация и скорость деформации (течения).

Закон Пуазейля выражает зависимость объема жидкости, протекающей через капилляр с известными геометрическими параметрами, от давления:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \Delta p}{8\eta \cdot l}, \quad (2.57)$$

где V – объем жидкости, вытекающей из капилляра радиусом r и длиной l за время τ ; Δp – разность давлений на концах капилляра; η – динамическая вязкость жидкости.

С увеличением концентрации дисперсной фазы возрастает взаимодействие между частицами, образуются структуры, и обнаруживаются все более сильные отклонения от уравнения Эйнштейна. Вязкость концентрированных систем растет с концентрацией почти по экспоненте. Одновременно наблюдается зависимость вязкости η от напряжения сдвига (нагрузки) P , и законы Ньютона и Пуазейля перестают выполняться. Такие системы называются *неньютоновскими жидкостями*.

Наиболее общим уравнением, описывающим течение неньютоновской жидкости, является эмпирическое уравнение Оствальда-Вейля:

$$P = \kappa \dot{\gamma}^n \text{ или } \eta = \frac{P}{\dot{\gamma}} = \kappa \dot{\gamma}^{n-1}, \quad (2.58)$$

где κ и n – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему.

При $n = 1$ и $\kappa = \eta$ уравнение (2.58) превратится в уравнение Ньютона. Таким образом, отклонение величины n от единицы характеризует степень отклонения свойств неньютоновской жидкости от ньютоновской.

При $n < 1$ ньютоновская вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения. Такие жидкости называются *псевдопластическими*.

При $n > 1$ ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости сдвига и напряжения. Такие жидкости называются *дилатантными*.

Рост взаимодействия между частицами приводит к упрочнению пространственной структуры в дисперсных системах. Жидкообразное тело переходит в твердообразное. Образование структуры обычно связывают с появлением у системы предела текучести P_T – минимальное напряжение сдвига, при котором ползучесть системы переходит в течение. Чем прочнее структура, тем выше предел текучести.

Для идеального пластического твердого тела Бингам предложил уравнение:

$$P - P_T = \eta_{\text{пл}} \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad P = P_T + \eta_{\text{пл}} \dot{\gamma}, \quad (2.59)$$

где $\eta_{\text{пл}}$ – пластическая вязкость, характеризующая способность структуры к разрушению при изменении нагрузки.

Реальные пластические тела могут отличаться по реологическим свойствам от идеальных бингамовских тел. Для них является общим соотношение:

$$P = P_T + \eta_{\text{пл}} \dot{\gamma}^n. \quad (2.60)$$

Если в уравнении (2.60) $n = 1$, то система представляет собой бингамовское тело; если $n > 1$ – пластическое дилатантное тело; если $n < 1$ – псевдопластическое твердообразное тело.

Прочность структуры оценивается не только пределом текучести, но и разностью $\eta_{\text{max}} - \eta_{\text{min}}$. Чем больше эта разность, тем прочнее структура. Значение η_{max} и η_{min} могут различаться на несколько порядков. Например, для суспензии бентонитовой глины $\eta_{\text{max}} = 10^6$ Па·с, а $\eta_{\text{min}} = 10^{-2}$ Па·с.

Для твердообразных упругопластичных тел $\Delta\eta = \eta_{\max} - \eta_{\min}$ на много порядков больше, чем для жидкообразных и при достижении предела текучести P_T наступает лавинообразное разрушение структуры с последующим пластическим течением.

Выше шла речь о структурно-механических (реологических) свойствах свободнодисперсных и связнодисперсных систем, обладающих коагуляционной и конденсационно-кристаллизационной структурой. Эти системы объединяют различные природные и синтетические материалы, используемые в народном хозяйстве. Поэтому знание общих закономерностей образования систем с определенными структурно-механическими свойствами помогает находить методы управления свойствами конкретных материалов. Все эти материалы, полученные в обычных условиях, являются дисперсными системами. Их структуру составляют мельчайшие частицы, хаотически сросшиеся между собой. Технология получения этих материалов предусматривает предварительный перевод исходного сырья в жидкообразное состояние, которое позволяет различными методами регулировать структурно-механические и другие свойства продуктов. Технологам, занимающимся получением материалов, важно знать механизм образования структур и методы регулирования их свойств.

Рассмотрим подробнее механизмы образования и регулирования механических свойств твердых материалов на примере получения таких материалов, как металлы и сплавы, керамика, бетон, пластические массы. В качестве примера систем с кристаллизационной структурой рассмотрим металлы и сплавы, которые возникают как новые фазы в результате переохлаждения и пересыщения расплавов. В твердом состоянии все металлы и сплавы имеют кристаллическое строение. Переход из жидкого расплава в твердое состояние при охлаждении начинается с возникновения зародышей: атомы металлов образуют кристаллическую решетку зародыша. Центром кристаллизации могут быть также и мелкие шлаковые и неметаллические включения. Рост числа и размеров кристалликов приводит к их срастанию и образованию поликристаллической структуры. Чем выше степень переохлаждения расплава и чем больше скорость его охлаждения, тем быстрее происходит образование зародышей и тем более мелкозернистым будет ме-

талл. Мелкозернистая структура отличается более высокой механической прочностью.

Необходимые механические свойства металлов и сплавов получают добавлением в расплав легирующих добавок. Добавки стабилизируют кристаллическую фазу зерна, образуют твердые растворы с основными компонентами расплава и способствуют образованию новой дисперсной фазы. Появление твердых растворов между зернами структуры может увеличить ее пластические свойства.

Возникновение фазы из пересыщенных растворов лежит в основе образования конденсационно-кристаллизационных структур при твердении минеральных вяжущих материалов. Исходное сырье в порошкообразном состоянии смешивают с водой до получения тестообразной массы, которая через некоторое время твердеет. При изготовлении бетонов и других строительных материалов вяжущие вещества смешивают с различными минеральными наполнителями (песок, гравий, щебень, шлак), а затем с водой. В результате затвердевания образуется монолитная масса. В качестве монолитных вяжущих используют оксиды кальция и магния с примесями кремнезема SiO_2 и глинозема Al_2O_3 , полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (алебастр), и другие, а также различные цементы.

Образование конденсационно-кристаллизационных структур характерно для материалов, процесс получения которых заканчивается спеканием. Процессы спекания лежат в основе технологии керамики, а также порошковой металлургии.

Важнейшей характеристикой порошков является насыпная масса, которая связана с объемом свободной упаковки. Чем больше когезионные силы материала порошка, тем сильнее силы сцепления частиц (прочность контакта) и тем хаотичнее они распределяются по объему формы, т.е. порошок имеет больший объем свободной упаковки и меньшую насыпную массу.

Качество материала (прочность, твердость и др.) заготовки во многом зависит от равномерного распределения частиц дисперсной фазы в системе. Неравномерность распределения частиц вызывает напряжения в изделии, что снижает время службы материала. Распределение частиц дисперсной фазы зависит от формы и размеров, от свойств и гранулометрического состава порошка, от

наличия модификатора и метода формования. Добавление адсорбирующих веществ и смачивающих жидкостей в порошки способствует скольжению частиц относительно друг друга и тем образованию плотной структуры. В агрегативно-неустойчивых системах равномерное распределение частиц достигается, например, с помощью вибрационного формования. Вибрация разрывает случайные контакты между частицами и позволяет постепенно создать плотную упаковку в порошках и суспензиях. Тиксотропные системы с высокой вязкостью в спокойном состоянии (например, бетонные смеси) невозможно перемешать обычными методами. Под действием вибрации такая структура разрушается, смесь делается текучей, уменьшается вязкость. В этих условиях частицы равномерно распределяются, и снимается напряжение в структуре.

В процессе спекания исчезают дефекты и заполняются поры. Главная движущаяся сила процесса спекания – избыточная поверхностная энергия.

Композиционные материалы – системы, состоящие из двух или нескольких различных твердых тел. Одна является сплошной (дисперсионная среда), называется матрицей, а другие распределены в ней в виде волокон, пленок, частиц (дисперсная фаза), называются наполнителем. Например, мраморные колонны, армированные железными прутьями, железобетон – бетон с арматурой из железных прутьев. Основным условием для получения композиционного материала является адгезия между наполнителем и матрицей. Адгезия способствует уплотнению матрицы благодаря образованию плотных поверхностных слоев на межфазных границах.

Одним из первых были получены композиционные материалы с полимерной матрицей (резина и эбонит). При приготовлении резины наряду с другими компонентами в качестве наполнителя используют сажу, которая резко повышает прочность резины. Эбонит – твердый материал высокой прочности. Матрица эбонита представляет собой сильно вулканизированный сырой каучук, в качестве наполнителя применяют сажу, пыль измельченного эбонита, антрацитовую пыль.

В металлических композиционных материалах в качестве наполнителей используют порошки и волокна различного происхождения (волокна из оксидов алюминия, бора, вольфрама и др.).

Из композиционных материалов на минеральной основе интересны стеклокристаллические материалы – ситаллы. Ситаллы обладают высокой твердостью, термостойкостью, химической стойкостью.

Тема 6. Микрогетерогенные системы

Программа

Особенности микрогетерогенных систем, методы их получения и классификация. Свойства эмульсий, пен, аэрозолей, порошков, суспензий и паст.

Методические указания

К микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы с частицами размером в пределах 10^{-5} – 10^{-3} см.

Эмульсии – это тонкодисперсные системы типа Ж/Ж, т.е. жидкость диспергирована в жидкости. Все фазы в эмульсиях являются подвижными и полностью или частично взаимно нерастворимыми, т.е. дисперсионная среда (чаще всего – вода) и дисперсная фаза должны сильно отличаться по полярности и, следовательно, не смешиваться. В эмульсионных системах неполярную или малополярную жидкую фазу называют маслом, а водой – более полярную фазу.

Эмульсии делят на два типа: масло в воде (прямая эмульсия) и вода в масле (обратная эмульсия). Дисперсной фазой называют компонент, содержащийся в эмульсии в меньшем количестве. Примерами эмульсий являются молоко, сливочное масло, сливки, сметана и др.

Получают эмульсии преимущественно путем механического диспергирования: сильным перемешиванием, встряхиванием, а также методом выдавливания дисперсной фазы в дисперсионную среду под давлением через тонкие отверстия и др. Существенным свойством эмульсий является их неустойчивость, которая проявляется в слиянии капелек дисперсной фазы (коалесценции) и превращении в обратную эмульсию (обращение фаз эмульсии). Процесс слияния может привести к расслоению эмульсии на две само-

стоятельные фазы. Разрушение эмульсий происходит также под воздействием растворов электролитов, процесс при этом подчиняется правилу Шульце-Гарди.

Для повышения устойчивости эмульсий активно используются стабилизаторы, которые называют *эмульгаторами* (обычно ими служат поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения или тонкоизмельченные порошки). Гидрофильные эмульгаторы хорошо стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные – обратные. Эмульгаторы адсорбируются на границе раздела капли и дисперсной среды и определяют не только устойчивость, но и тип эмульсии. Добавление к эмульсии электролитов приводит к обращению фаз и переходу эмульсии из одного типа в другой. Например, при переработке молока (эмульсия масло в воде) механическое воздействие приводит к обращению фаз, и в итоге можно выделить сливочное масло, относящееся к эмульсии типа вода в масле.

Пены – это лиофобные дисперсные системы, типа Г/Ж, в которых объем дисперсной газовой фазы (чаще всего это воздух) намного превышает объем дисперсной среды. Между пузырьками газа располагается тонкая пленка жидкости. За меру устойчивости пен обычно принимают время, в течение которого пена существует. Пены получают методами диспергирования или конденсации. Пены образуются только в растворах, чистые жидкости практически не образуют пену. Для стабилизации пен используют высокомолекулярные соединения, например, белковые вещества, спирты, жирные кислоты, белки и др. Белки дают жесткие и прочные пены. Желатин наиболее устойчивую пену дает в изоэлектрической точке, где он имеет самую низкую растворимость. Особое место среди стабилизаторов пенообразования занимают мыла, образующие пены исключительной устойчивости. Использование для стабилизации полимеризующихся веществ приводит к получению таких материалов, как пенопласт, пенобетон, пенорезина и др.

Процесс пенообразования часто применяется для удаления из раствора нежелательных примесей, при этом сам пенообразователь удаляется из раствора вместе с пеной и примесями. Таким путем в сахарном производстве осуществляют очистку диффузного сока, заставляя его пениться и отбирая пену. В качестве приме-

ров низкоконцентрированных систем типа Г/Ж, в которых отдельные газовые пузырьки (углекислый газ) находятся на относительно большом расстоянии друг от друга, могут служить газированная вода, пиво и шипучее вино. Системы такого типа в обычных условиях малоустойчивы и существуют недолго.

Аэрозоли – это неустойчивые коллоидные системы типа Т/Г и Ж/Г, в которых дисперсной средой служит воздух или другой газ. Аэрозоли содержат частицы размерами от 10^{-7} до 10^{-1} см и являются весьма полидисперсными системами. Частицы в них находятся в броуновском движении, проявляют поверхностную адсорбцию и рассеивают свет. На поверхности частиц аэрозолей чаще всего отсутствуют двойные электрические слои, но если на них происходит адсорбция соответствующих веществ, то частицы могут нести поверхностный заряд. Свойства этих систем меньше всего зависят от вида газовой фазы.

Аэрозоли подразделяются на туманы, пыли и дымы. Если диспергированное вещество находится в газе в твердом виде, то такую пылеобразную систему относят к пыли или дыму (Т/Г). Если диспергированное вещество жидкое – это туман (Ж/Г).

Порошки – это полидисперсные аэрозоли типа Т/Г, скоагулировавшие и образовавшие осадок, а также грубодисперсные системы, которые из-за значительного размера своих частиц (10^{-2} – 10^{-6} см) лишены кинетической устойчивости. При высушивании суспензии получается порошок. Большую роль для практического использования порошков играет величина их удельной поверхности (размер частиц). Так, от степени дисперсности порошков зависят вкусовые качества какао, муки и др.

В зависимости от диаметра частиц порошки имеют различные названия: 10^{-1} – 10^{-3} см – песок, 10^{-3} – 10^{-4} см – пыль, $< 10^{-4}$ см – пудра.

Прилипаемость частиц к различным поверхностям сильно зависит от их природы, влажности, формы и усиливается с уменьшением размера частиц.

Сыпучесть порошков зависит от размера частиц, влажности и степени уплотнения. Поглощение влаги порошками (гигроскопичность) приводит к изменению многих свойств.

Суспензии – это взвеси порошков в жидкости Т/Ж. Дисперсная фаза в суспензиях содержит частицы сравнительно больших размеров 10^{-2} – 10^{-4} см, поэтому суспензии седиментационно неустойчивы. В суспензиях слабо проявляется броуновское движение, а осмотическое давление, диффузия и эффект Тиндаля не обнаруживаются. Частицы могут нести на своей поверхности двойной электрический слой, что способствует их стабилизации, но под влиянием электролитов суспензии коагулируют или образуют агрегаты, причем коагулированная суспензия обычно легко пептизируется. Суспензии гидрофильных частиц стойки в воде, но не стойки в углеводородах. Их стойкость повышается в присутствии ПАВ. Повышению стабильности суспензий способствует также образование заряда на поверхности частиц (мицеллообразование).

Пасты – это высококонцентрированные стабилизированные (в присутствии больших количеств сильных стабилизаторов) суспензии типа Т/Ж, в которых частицы дисперсной фазы связаны за счет молекулярных сил и по этой причине не способны к взаимному перемещению. В таких высоковязких (пластично-вязких) системах почти вся дисперсионная среда сольватно связана с дисперсной фазой. Таким образом, пасты занимают промежуточное положение между порошками и суспензиями. В них могут протекать процессы, характерные для коллоидных систем с внутренней структурой (синерезис, тиксотропия и др.). Большое практическое значение таких концентрированных систем обусловлено их пластичностью.

Тема 7. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Программа

Коллоидные поверхностно–активные вещества (ПАВ). Классификация коллоидных ПАВ. Свойства водных растворов ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Мицеллообразование. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ. Солюбилизация. Применение коллоидных ПАВ.

Методические указания

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но и при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы. К ПАВ относятся многие органические соединения, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли этих жирных кислот, сульфокислоты и их соли, спирты, амины, характерной особенностью строения молекул которых является их дифильность, т.е. наличие в молекуле двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала.

Обладающая значительным дипольным моментом гидрофильная группа (-COOH, -OH, -NH₂, -SH -CH, -CHO, -NO₂, -CS, -SO₃H), обуславливает сродство ПАВ к воде и твердому телу. Наличие гидрофобного углеводородного радикала объясняет пониженную растворимость этих соединений. Неполярной частью молекулы ПАВ обычно являются алифатические или ароматические радикалы.

Коллоидные ПАВ классифицируют на ионогенные ПАВ и неионогенные ПАВ. Ионогенные ПАВ, в свою очередь, делятся на *катионные* ПАВ и *анионные* ПАВ.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона.

Катионные ПАВ в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона.

Неионогенные ПАВ в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе окиси этилена путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и др.

Для водных растворов ПАВ характерны следующие свойства:

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

Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз обусловлена высокой поверхностной активностью, которая зависит, главным образом, от длины углеводородного радикала (см. тему 1).

Важной количественной характеристикой ПАВ является ГЛБ. Числа ГЛБ характеризуют соотношение между гидрофильными (полярными) и гидрофобными (неполярными) свойствами ПАВ. Чем выше число ГЛБ, тем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильных (полярных) свойств ПАВ.

Числа ГЛБ можно рассчитать по эмпирической системе чисел ГЛБ Гриффина:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{Г}} - \sum(\text{ГЛБ})_{\text{Л}},$$

где $\sum(\text{ГЛБ})_{\text{Г}}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп; $\sum(\text{ГЛБ})_{\text{Л}}$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных (гидрофобных) групп.

Числа ГЛБ по Гриффину:

- для гидрофильных групп: $-\text{COOK} - 21,1$; $-\text{COONa} - 19,1$; $-\text{COOH} - 2,4$; $-\text{OH} - 1,9$; $=\text{O} - 1,3$;
- для гидрофобных групп: $=\text{CH}-$; $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_3-$; $=\text{C}=\text{C} - 0,475$.

Если $1 \leq \text{ГЛБ} \leq 6$, то ПАВ хорошо стабилизируют обратные эмульсии типа В/М и являются эмульгаторами (стабилизаторами) второго рода.

Если $\text{ГЛБ} > 10$, то ПАВ хорошо стабилизируют прямые эмульсии типа М/В и являются эмульгаторами (стабилизаторами) первого рода.

Если ГЛБ колеблется от 7 до 9, то ПАВ используют в качестве смачивателей.

Если ГЛБ колеблется от 13 до 15, то ПАВ используют в качестве моющих средств.

Если ГЛБ колеблется от 15 до 16, то ПАВ используют в качестве стабилизаторов в водной среде.

ККМ лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-6} моль/дм³. После этой концентрации в растворе самопроизвольно образуются сферические мицеллы (*мицеллы Гартли*) и система становится гетерогенной.

Самопроизвольное соединение молекул ПАВ с образованием сферических мицелл происходит благодаря силам межмолекулярного притяжения между углеводородными цепями.

При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, что приводит к их деформации. Мицеллы стремятся принять цилиндрические,

дискообразные, палочкообразные, пластинчатые формы. Такие мицеллы называются *мицеллами Мак-Бена*. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ мицеллы вместе с молекулами растворителя образуют жидкокристаллическую структуру, которая переходит в гелеобразную, а затем в твердокристаллическую.

Величину ККМ определяют экспериментально, изучая зависимость физико-химических свойств растворов (электрической проводимости, поверхностного натяжения, светорассеяния или светопоглощения) от концентрации ПАВ.

Солюбилизацией называется явление растворения веществ в мицеллах ПАВ. Это самопроизвольный и обратимый процесс.

Солюбилизиат – вещество, солюбилизированное раствором ПАВ.

Солюбилизатор – ПАВ, которое солюбилизирует неполярную жидкость.

В водных растворах неполярные углеводороды внедряются в мицеллы, располагаясь в углеводородных ядрах мицелл.

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты) встраиваются в мицеллу между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекул ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Явление солюбилизации широко применяется в различных процессах: изготовление эмульсионных смазочных жидкостей, изготовление фармацевтических препаратов, эмульсионной коагуляции.

Тема 8. Высокомолекулярные соединения и свойства их растворов

Программа

Высокомолекулярные соединения (ВМС). Классификация ВМС. Методы их получения и очистки. Фазовые состояния ВМС. Набухание ВМС: степень и скорость набухания. Влияние различных факторов на процесс набухания; теплота и давление набухания.

Растворы ВМС, их молекулярно-кинетические свойства: диффузия, осмос. Нарушение устойчивости растворов ВМС: высаливание, коацервация, расслоение. Растворы высокомолекулярных электролитов – белков. Изоэлектрическая точка растворов белков. Денатурация белков.

Методические указания

Высокомолекулярные соединения – это лиофильные дисперсные системы с молекулярной массой более 10000 г/моль. Размер их молекул – несколько нанометров.

Растворы ВМС представляют собой гомогенные, термодинамически устойчивые и обратимые системы. Однако они имеют ряд свойств, присущих также и обычным коллоидным растворам. По размеру молекул они соответствуют мелкодисперсным системам и имеют ряд вытекающих отсюда свойств: рассеивают свет, имеют низкое осмотическое давление, совершают броуновское движение и для них характерны поверхностные явления – адсорбция и адгезия. Таким образом, растворы ВМС являются носителями признаков как истинных, так и коллоидных растворов.

Известны природные ВМС – это тысячи различных белков (протеины), крахмал и целлюлоза (высшие полисахариды), пектиновые вещества, каучук, шелк, шерсть, казеин молока, ферменты, коллаген и т.д. Слезы человека также содержат ВМС – лизоцим и другие белки, способные рассеивать свет и в определенных условиях усиливать блеск глаз.

Искусственные ВМС получают методами полимеризации (полиэтилен, полистирол, фторопласт) или поликонденсации (нейлон, полиамиды и др.) из мономерных молекул. Имеются ВМС неорганической природы – слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз и др. При синтезе ВМС получают макромолекулы различной длины (полидисперсность), а для выделения более однородных по молярной массе ВМС используются методы фракционирования растворением или осаждением. Для очистки ВМС от низкомолекулярных органических веществ или электролитов применяются, соответственно, методы диализа и электролиза.

Макромолекулы ВМС могут быть линейными (полиэтилен), разветвленными (крахмал), пространственными (фенолформальде-

гидные смолы) или сшитыми (ионообменные смолы – иониты). Они могут свертываться, образуя клубки (глобулы), выпрямляться или укладываться в ориентированные структуры – пачки (или пучки).

Понятие агрегатного состояния не применимо к ВМС, для этих целей применяется понятие фазового (в структурном смысле) состояния. По сути, понятие фазового состояния характеризует порядок взаимного расположения молекул. Твердые ВМС могут находиться в кристаллическом, аморфном состояниях. В кристаллическом состоянии все молекулы ВМС находятся в одинаковой конформации, образуют однообразные надмолекулярные структуры – стержни, пластинки и т.д. В случае аморфного состояния различают три варианта: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее. Переход из одного состояния в другое всегда протекает не резко, а в некотором интервале температур.

При помещении ВМС в растворитель происходит поглощение растворителя и соответствующее увеличение объема и массы полимера, идет процесс набухания. Степень набухания α рассчитывается по уравнению:

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0}, \quad (2.61)$$

где m и m_0 – соответствующие массы набухшего и исходного ВМС.

Если увеличению объема ВМС при его набухании препятствует что-либо (например, проницаемая для растворителя оболочка), то со стороны ВМС обнаруживается давление набухания.

Процесс набухания ВМС связан с взаимодействием макромолекул с молекулами растворителя, и степень набухания ВМС зависит как от природы ВМС, так и от природы растворителя. Набухание полярного ВМС протекает только в полярном растворителе, а неполярного – только в неполярном.

Набухание ВМС может быть ограниченным (до определенного значения α) или неограниченным (до полного растворения полимера). Так, агар-агар неограниченно набухает в теплой воде, но ограниченно – в холодной. Неограниченно набухают в горячей воде крахмал и желатин. Набухание полимеров обычно происходит очень медленно.

Причина набухания кроется в межмолекулярном взаимодействии ВМС и растворителя, реализуемом путем сольватирования макромолекул полимера молекулами растворителя, что приводит к разрушению связей между отдельными макромолекулами. Разделение клубка макромолекул, в котором они связаны Ван-дер-ваальсовыми силами, возможно в процессе набухания ВМС в том случае, если работа разделения молекул оказывается меньше энергии их сольватации. Тогда процесс набухания ВМС приводит к самопроизвольному растворению полимера ($\Delta G < 0$).

Для набухания полимера важную роль играет энтропийный фактор ($\Delta S > 0$).

Рассмотренные положения не распространяются на полимеры, структура которых представляет собой пространственную молекулярную сетку. Для их растворения требуется затратить значительно большую энергию, чем энергия сольватации, так как в этом случае для полного растворения необходимо разорвать в сетке химические связи.

Набухание ВМС сопровождается выделением теплоты набухания. Происходит также и уменьшение общего объема системы, т.к. молекулы растворителя упорядоченно располагаются вокруг сольватируемых макромолекул.

Добавление электролита к раствору ВМС уменьшает сольватирующую способность растворителя и система в итоге может быть нарушена, т.е. может произойти выделение ВМС из раствора и полимер как бы отделится от растворителя (появляются волокна, хлопья, творожистые осадки). Этот процесс называется *высаливанием*.

Механизм высаливания состоит в том, что сольватирующие ВМС молекулы растворителя начинают взаимодействовать с электролитом, сольватная оболочка около макромолекулы разрушается, происходит десольватация макромолекулы и, как следствие, резко снижается растворимость ВМС, т.е. происходит его высаливание. Способность ВМС высаливаться из растворителя возрастает с увеличением молярной массы полимера. На этом основано фракционирование полидисперсного ВМС по молярной массе, которое используется для разделения смеси белков различной молярной массы.

Процесс высаливания может привести к появлению в системе другой жидкой студнеобразной фазы в виде мельчайших капель, концентрация ВМС в них выше, чем в исходном растворе. Это явление называется *коацервацией*. И оно характерно для растворов белков. Коацервация может происходить в растворе ВМС и при других воздействиях на систему, например, при увеличении концентрации раствора, изменении температуры, рН и др. В этом случае происходит объединение отдельных макромолекул в ассоциаты за счет проявления межмолекулярных сил. Получившаяся структура является динамической, и ассоциаты в ней постоянно образуются и распадаются. Когда ассоциаты становятся крупными и прочными, в системе наблюдается расслаивание, характеризующееся появлением капельной фазы (коацервация).

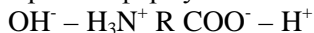
Растворы ВМС проявляют осмотическое давление, обладают диффузионной способностью. Используя уравнение Эйнштейна, можно определить коэффициент диффузии (2.32), а затем рассчитать радиус молекулы и, зная плотность растворенного вещества, найти молярную массу полимера (2.34).

Многие ВМС содержат ионогенные (т.е. способные образовывать ионы) группы и поэтому представляют собой *полиэлектролиты* (полимерные электролиты), склонные к ионизации в растворе. Так, растворимый крахмал содержит в макромолекуле кислотные $-\text{COOH}$ - группы, агар-агар $-\text{SO}_3\text{H}$ - группы, которые в растворе могут диссоциировать с отщеплением иона водорода. Некоторые ВМС имеют в своем составе основные $-\text{NH}_2$ или, при присоединении молекулы воды, $-\text{NH}_3\text{OH}$ -группы. Таким образом, длинная молекула высокомолекулярного электролита, продиссоциировавшая в воде, представляет собой один полиион с жестко закрепленными, фиксированными $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$ или другими ионами, а около этой полимерной цепочки располагаются подвижные противоионы, заряды которых эквивалентны заряду полииона. Обычно на одно элементарное звено макромолекулы ионогенного полимера приходится одна ионогенная группа. Две ионогенные группы ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_3\text{OH}$) в своем составе имеют белки. Молекулу белка можно схематично изобразить в виде



где R – длинная углеводородная цепочка, содержащая также группы -CONH-. Ионогенные группы кислотной и основной природы могут располагаться не только по краям, но и внутри молекулы белка. Полипептидная цепь белков состоит из многих десятков и сотен аминокислот в различных сочетаниях. Амино- и карбоксильные группы полипептидных цепей могут взаимодействовать между собой, образуя водородные связи.

В зависимости от pH раствора кислотная и основная группы проявляют различную склонность к диссоциации. В кислых растворах больше диссоциирована основная группа, в щелочной среде – кислотная. Когда в молекуле белка диссоциированы в основном кислотные группы, макромолекула имеет отрицательный заряд и при электрофорезе будет передвигаться в сторону анода. Диссоциация основных и кислотных групп происходит в одинаковой степени в белке только при определенном значении pH раствора и это значение $pH < 7$ называется *изоэлектрической точкой*. Изоэлектрическое состояние белка с ионизированными ионогенными группами можно выразить формулой:



Разделение белков по фракциям методом высаливания проводят обычно вблизи изоэлектрической точки, т.е. при определенных значениях pH в растворе. При достижении изоэлектрической точки, когда кулоновское взаимодействие групп разного заряда происходит уже по всей длине цепи, молекула белка сворачивается в клубок.

Денатурация – необратимая коагуляция белка, вызываемая, например, его нагреванием, добавлением спирта, действием световой энергии и др. Этот вид коагуляции из лиофильных коллоидов характерен только для белковых веществ. Так, необратимое изменение свойств яичного белка при его термической обработке (60 – 65°C) происходит в присутствии воды, тогда как сухой яичный белок не денатурируется при 100°C и даже выше.

Процесс термической денатурации белка, который характерен для белков глобулярного типа, обусловлен разрывом слабых водородных связей внутри глобулы и последующим распрямлением и вытягиванием макромолекулы. При этом вследствие изменения структуры белка изменяются и его свойства, в частности, по-

вышается вязкость раствора и понижается растворимость полимера.

Процесс денатурации белков происходит при засолке и варке мяса и рыбы, при хлебопечении, при взбивании яичного белка со сливками и превращении его в пену, при скисании молока.

В пищевой промышленности важную роль играет и процесс конформации белков. Так, черствение хлеба вызвано взаимодействием между крахмалом и белком в мякише хлеба. Гибкие звенья макромолекул крахмала сближаются и связываются макромолекулами белка, одновременно выделяется влага. В результате возникает более прочная структура мякиша, обуславливающая процесс черствения хлеба.

Тема 9. Гели

Программа

Понятие о гелях, их классификация. Хрупкие и эластичные гели. Получение гелей, их структурно-механические свойства. Явление тиксотропии и синерезиса. Диффузия и периодичность химических реакций в студнях. Электропроводность студней.

Методические указания

Гели представляют собой связнодисперсные системы, имеющие сплошную пространственную сетку во всем своем объеме с ячейками, заполненными жидкостью. Каркас такой структурированной системы строится самопроизвольно или под воздействием внешних факторов как за счет молекулярных (Ван-дер-ваальсовых), так и за счет химических сил (при наличии полярных групп) путем взаимодействия друг с другом частиц коллоидного размера и формирования в дисперсионной среде хаотических пространственных сеток. Примеры гелей – это мармелад и различные желе, кисель и холодец, они образуются при замешивании муки, увлажнении хлеба или сухарей. Гели – это также волокна мышечной ткани, оболочки клеток, хрящи и др.

Дисперсионная среда у гелей по большей части бывает включена в пространственную сетку механическим путем, но час-

тично может быть связана с ней также силами межмолекулярного взаимодействия. Хаотическая каркасная структура однородного, но мало текучего раствора легко самоорганизуется, особенно при понижении температуры и под воздействием электролитов, из связываемых между собой в гибкие цепи макромолекул ВМС (студни). Частички, образующие сетчатую структуру, не способны к взаимному перемещению и совершают лишь колебательные движения. Образование трехмерных структур обычно требует некоторой минимальной концентрации частиц в растворе.

Гели обладают свойствами как твердых тел, так и жидкостей, что обусловлено, прежде всего, особенностями их структуры – межчастичными расстояниями, энергией межчастичного взаимодействия, ориентированностью элементов структуры и др. К свойствам гелей как твердых тел относятся их прочность, упругость (эластичность), способность сохранять определенную форму, вязкость и другие структурно-механические (или *реологические*) свойства.

В зависимости от свойства гели подразделяются на *хрупкие* (образуются за счет химических связей между частицами или путем срачивания кристалликов твердой дисперсной фазы) и *эластичные* (в том числе студни). Процесс образования хрупких гелей, как правило, необратим, они не способны к набуханию и самопроизвольному восстановлению после механического разрушения. Для них не характерны эластичность и тиксотропные свойства (например, гели кремнекислоты, различные вяжущие материалы), тогда как процесс образования эластичных гелей является структурно обратимым.

Жидкость, заполняющая сетку студня или геля, называется *интермицеллярной жидкостью*. Воду в гелях подразделяют на связанную, которая входит в состав гидратной оболочки компонентов дисперсной фазы (эта вода обладает ограниченной подвижностью и замерзает ниже нулевой температуры), и свободную (это оставшая вода механически или осмотически включенная в ячейки структуры). Эластичный гель может содержать очень большое количество воды, иногда более 99% (например, у гелеобразной медузы).

Гели могут быть разжижены посредством встряхивания или другого механического воздействия, но они снова застудневают после его прекращения. Тиксотропия сопряжена с разрывом контактов, образующих структуру геля, с последующим их восстановлением в процессе броуновского движения частиц. Тиксотропность гелей – это их способность восстанавливаться после разрушения.

Живому организму свойственно студнеобразное состояние. Тела растений и животных состоят в значительной мере из эластичных гелей высокомолекулярных веществ (студней).

Студни – это застудневшие растворы линейных или разветвленных ВМС, или ограниченно набухшие полимеры. Их можно рассматривать как частную форму эластичных гелей. Студни – гомогенные системы и они не тиксотропны.

Растворы ВМС в некоторых условиях (при изменении температуры, концентрировании раствора или добавлении небольшого количества электролита) могут самопроизвольно терять свою текучесть и переходить в студни, т.е. в систему с некоторыми свойствами твердого тела. Причина застудневания ВМС состоит в возникновении связи между макромолекулами ВМС за счет целого спектра молекулярных контактов. Структура студней образована как за счет дисперсионных сил, электростатических и водородных связей (студни желатина, агар-агара), так и за счет обычных химических связей (белки, ионообменные смолы). Первоначально в растворе образуются кратковременные ассоциаты из макромолекул как за счет взаимодействия гидрофильных участков макромолекул, так и за счет молекулярных контактов между гидрофобными частями разных молекул. Когда время существования ассоциатов становится больше, то система с созданной пространственной сеткой начинает проявлять свойства твердой фазы.

Студни возникают также в результате ограниченного набухания или вследствие охлаждения раствора ВМС. При нагревании каркас студня разрушается, и система снова разжижается. Этот же эффект достигается и путем механического воздействия на систему – перемешиванием или встряхиванием.

Если в студень, содержащий в свободной воде низкомолекулярное вещество, диффундирует другое, способное образовывать с

первым нерастворимые соединения, то реакция осаждения идет только в определенных зонах структуры студня. В результате в студне наблюдаются слои из концентрических колец, образованные этим осадком (например, слоистая узорчатость некоторых минералов, камни в почках или в желчном пузыре и др.).

Электропроводность студней близка к электропроводности растворов, из которых эти студни были получены. То есть трехмерная сетка лишь незначительно препятствует движению сравнительно маленьких ионов через интермицеллярный раствор.

Старение студней проявляется в виде явления, которое носит название *синерезис*. Явление синерезиса характерно как для студней, так и для эластичных гелей.

В процессе синерезиса происходит сближение частиц, сжатие каркаса геля и выдавливание из него в первую очередь свободной воды. Явлению синерезиса благоприятствуют все факторы, которые способствуют коагуляции, т.е. повышению числа частиц в растворе, добавлению к нему спирта и др.

Решение типовых задач

Задача 1. Рассчитать удельную поверхность одномерной, двумерной и трехмерной дисперсной фазы, если диаметр частиц и цилиндра, а так же толщина пленки составляет 10 мкм, а плотность вещества дисперсной фазы – $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение: 1) для одномерной системы (частицы) согласно уравнению (2.2а)

$$S_{\text{уд}} = 6/(d \cdot \rho) = 6/(10 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \cdot 10^3) = 400 \text{ м}^2/\text{кг};$$

2) для двумерной системы (цилиндра)

$$S_{\text{уд}} = 4/(a \cdot \rho) = 4/(10 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \cdot 10^3) = 267 \text{ м}^2/\text{кг};$$

3) для трехмерной системы (пленки)

$$S_{\text{уд}} = 1/(a \cdot \rho) = 1/(10 \cdot 10^{-6} \cdot 1,5 \cdot 10^3) = 67 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача 2. Массовая концентрация пыли в воздухе рабочих зон помещений составляет $4,2 \text{ мг/м}^3$. Определить численную концентрацию пыли, если средний диаметр частиц составляет 3,7 мкм, а их плотность – $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение: учитывая, что $V = (4/3) \pi \cdot r^3$ найдем
 $v_{\text{ч}} = v_{\text{м}}/(V \cdot \rho) = 3,42 \cdot 10^{-6}/4 \cdot 3,14 \cdot (1,85 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 1,1 \cdot 10^3 = 1,44 \cdot 10^8 \text{ м}^3$.

В 1 м³ воздуха содержится 144 млн. частиц.

Задача 3. Вычислить степень адсорбции фенола на поверхности капле эмульгированного масла по экспериментальным данным в зависимости поверхностного натяжения водного фенола от его концентрации:

$c \cdot 10^3$, моль/м ²	0,05	0,127	0,263	0,496
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	67,88	60,10	51,58	44,97

Решение: согласно уравнению Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

где величина $\frac{d\sigma}{dc}$ при $c \rightarrow 0$ называется поверхностной активностью

вещества (в данном случае фенола) и может быть определена как тангенс угла наклона касательной к кривой $d\sigma = f(c)$ в точке, где $c=0$. Строим кривую $d\sigma = f(c)$. Тангенс угла наклона касательной в точке $c = 0$ равен $\operatorname{tg} \alpha = 0,0967$. Вычисляем:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \operatorname{tg} \alpha = \frac{0,496}{8,314 \cdot 298} 0,0967 = 1,936 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{м}^2$$

или с учетом молекулярной массы фенола $M = 94$

$$\Gamma = 1,936 \cdot 10^{-5} \cdot 94 = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ г} / \text{м}^2.$$

Задача 4. При 293 К и концентрации пропионовой кислоты 0,1 кмоль/м³ коэффициенты уравнения Шишковского $k = 12,8 \cdot 10^{-3}$, $B = 7,16$ определить адсорбцию и поверхностную активность.

Решение: из уравнения Ленгмюра и равенства $\Gamma_{\infty} = B/RT$ находим

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} = \frac{kc}{kc+1} = \frac{B}{RT} \cdot \frac{kc}{kc+1} = \frac{12,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 293} \cdot \frac{7,16 \cdot 0,1}{1 + 7,16 \cdot 0,1} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^2.$$

По уравнению Гиббса: $\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$,

$$g - \frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma}{c} RT = \frac{2,19 \cdot 10^{-3}}{0,1} 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 293 = 5,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{кмоль}}.$$

Задача 5. Определить по уравнению Ленгмюра адсорбцию пропионовой кислоты, поверхностное натяжение раствора которой

равно 55,6 мДж/м². Концентрация кислоты в растворе 0,5 моль/л, коэффициент k в уравнении Ленгмюра 7,73 л/моль, поверхностное натяжение воды при 295 К 71,96 мДж/м².

Решение. Предельную адсорбцию найдем по уравнению:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT \ln(1 + kc)} = \frac{(71,96 - 55,6)^{-3}}{8,314 \cdot 295 \ln(1 + 0,5 \cdot 7,73)} = 4,17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Используя уравнение Ленгмюра, определим адсорбцию:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1 + kc} = 4,179 \cdot 10^{-6} = \frac{0,5 \cdot 7,73}{1 + 0,5 \cdot 7,73} = 3,32 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Задача 6. Для 0,1%-ного раствора эфиров сахарозы, поверхностное натяжение которого составляет 30 мДж/м², определить равновесную работу когезии и адгезии, если краевой угол смачивания к твердой поверхности равен 15°.

Решение. По уравнению (2.25) определяем работу когезии:

$$W_k = 2\sigma_{ж-г} = 2 \cdot 3 = 60 \text{ мДж/м}^2,$$

а равновесную работу адгезии по уравнению:

$$W_a = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\theta) = 30(1 + \cos 15) = 59 \text{ мДж/м}^2.$$

Задача 7. Мыло образует в воде мицеллы, радиус которых равен 12,5 нм. Определить коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если вязкость раствора равна 6,5 · 10⁻⁴ Па·с.

Решение. По уравнению (2.32) находим коэффициент диффузии

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 313}{6 \cdot 3,14 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 12,5 \cdot 10^{-9}} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 / \text{с}.$$

Задача 8. Как изменится порог коагуляции золя As₂S, если для коагуляции потребуется 1,2 · 10⁻⁶ м³ раствора NaCl концентрацией 0,5 кмоль/м³? Определить порог коагуляции под действием раствора MgCl₂, 0,036 кмоль/м³ (его потребуется 0,4 · 10⁻⁶ м³ на 10 · 10⁻⁶ м³ золя) и раствора AlCl₃, концентрацией 0,01 кмоль/м³ (его потребуется 0,1 · 10⁻⁶ м³ на 10 · 10⁻⁶ м³ золя).

Решение. По уравнению $C_k = \frac{c_{эл} V_k}{V_{золя}}$, найдем

$$C_{k \text{ NaCl}} = \frac{0,5 \cdot 1,2 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_{k, MgCl_2} = \frac{0,036 \cdot 0,4 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_{k, AgCl_3} = \frac{0,01 \cdot 0,1 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_{k, NaCl} : C_{k, MgCl_2} : C_{k, AlCl_3} = 6 \cdot 10^{-2} : 1,44 \cdot 10^{-3} : 10^{-4} = 1 : 0,024 : 0,0017.$$

Задача 9. Вычислить скорость и направление электрофореза коллоидных частиц шарообразной формы гидрозольа берлинской лазури, если дзета-потенциал их $\xi = -0,058$ В при градиенте внешнего поля $H = 500$ В·м⁻¹; относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$, $\eta = 10^{-3}$ Па·с, электрическая константа $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{12}$ Ф/м.

Решение. Величину U можно найти для вычисления ξ – потенциала коллоидных частиц при электрофорезе:

$$\xi = f \frac{\eta U}{\varepsilon_a H},$$

где ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума), f – коэффициент, учитывающий форму частиц и их ориентацию в электрическом поле ($f = 3/2$ для шарообразных частиц, $f = 1$ для цилиндрических частиц, ориентированных вдоль силовых линий электрического поля).

$$u = \frac{\varepsilon_a H}{\eta \cdot f} \xi = - \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 500}{10^{-3} \cdot 3/2} = 0,058 = -3,12 \cdot 10^{-6} \frac{M}{c} = 31,2 \frac{MKM}{c}$$

Задача 10. Рассчитайте молекулярную массу поливинилового спирта по данным вискозиметрии: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,15$. Константа уравнения Марка–Хаувинка составляет: $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,74$.

Решение: уравнение Марка–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ логарифмируем, откуда:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha};$$

$$\lg M = \frac{\lg 0,15 - \lg 4,53 \cdot 10^{-5}}{0,74} = 4,75; M = 56200.$$

Контрольная работа 2

Вопросы к контрольным заданиям

1. Предмет коллоидная химия. Какие вопросы она изучает?
2. Каковы отличительные признаки дисперсных систем от истинных растворов? Пояснить механизм проявления каждого отличительного признака.
3. Причины особых свойств коллоидных систем.
4. Понятия о дисперсной системе, дисперсной фазе, дисперсной среде.
5. Сколько необходимо добавить дисперсной среды к 50 г дисперсной фазы 20%-ной влажности, чтобы получить дисперсную систему 10%-ной концентрации?
6. Классификация дисперсных систем по размерам дисперсных частиц, агрегатным состоянием дисперсной фазы и дисперсной среды. Чем вызвана необходимость таких классификаций?
7. Методы получения дисперсных систем.
8. Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды.
9. Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц и вида дисперсной фазы.
10. Какой метод получения дисперсных систем с термодинамической точки зрения наиболее выгоден?
11. Степень дисперсности дисперсной фазы.
12. Понятие об удельной поверхности. Как связана площадь поверхности дисперсной фазы с размерами и геометрической формой дисперсных частиц?
13. Как связаны свойства коллоидных систем с изменением величины поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсной среды?
14. Понятие о свободной поверхности энергии и причины ее появления. Рассмотреть с этих позиций устойчивость дисперсных систем.
15. Какие процессы приводят к уменьшению и увеличению свободной поверхности энергии?
16. Отличие монодисперсной системы от полидисперсной?

17. Роль дисперсных систем и коллоидных процессов в природе и технике.

18. Классификация дисперсных систем по взаимодействию между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

19. Поверхностное натяжение и выражение его через термодинамические функции состояния. Единица измерения поверхностного натяжения.

20. Как изменяется поверхностное натяжение растворов с увеличением температуры?

21. Определение внутреннего давления у частиц дисперсной фазы при помощи формулы Лапласа?

22. Методы очистки дисперсных систем от низкомолекулярных веществ.

23. Электродиализ. Сущность и механизм метода.

24. Диализ. Сущность и механизм метода.

25. Классификация дисперсных систем по взаимодействию частиц дисперсной фазы.

26. Ультрафильтрация. Сущность и механизм метода.

27. Самопроизвольное диспергирование и пептизация.

Примеры этих явлений и их обоснование.

28. Адсорбционные явления в коллоидных системах.

29. Определение адгезии и когезии. Работа адгезии.

30. Особенности адгезии твердых тел. Примеры адгезии пищевых масс.

31. Краевой угол смачивания, его определение.

32. Физическая и химическая адсорбции. Типы связей между адсорбентом и адсорбтивом.

33. Описать молекулярную адсорбцию на твердой поверхности. Уравнения изотермы Ленгмюра.

34. Анализ уравнения Шишковского.

35. Параметры, связывающие уравнения Шишковского и Ленгмюра.

36. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Граубе. Примеры.

37. Переход от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра через уравнение Шишковского.

38. Уравнение Фрейндлиха. Анализ и сфера применимости.

39. Основные положения теории Ленгмюра.
40. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Примеры.
41. Свободная поверхностная энергия. Какие процессы могут протекать самопроизвольно на поверхности вещества?
42. Поверхностно-активные вещества. Причины и механизм проявления их поверхностной активности.
43. Особенности структуры молекул коллоидных ПАВ. Показать ориентацию этих молекул в адсорбционном слое на границе вода-воздух.
44. Адсорбция на поверхности раздела Ж/Г. Адсорбционное уравнение Гиббса, его анализ и область использования.
45. Методы хроматографического анализа. Их назначение и классификация по механизму адсорбционного разделения веществ.
46. Адсорбционная хроматография. Уравнение изотермы адсорбции, их анализ и области применимости.
47. Классификация ПАВ по их химическому строению и механизму действия. Особенности их адсорбции на поверхности жидкости.
48. Объяснить причины, по которым определение количества адсорбирующегося вещества и описание адсорбционных явлений проводят с использованием нескольких теорий и уравнений: Гиббса, Ленгмюра, Фрейндлиха и др. В чем их особенности?
49. Адсорбция ионов на твердой поверхности. Понятие об ионитах. Обратимая ионообменная адсорбция – основа ионообменной хроматографии.
50. Анализ уравнения Дюпре-Юнга.
51. Влияние на адсорбцию природы растворителя, природы и пористости адсорбентов.
52. Адсорбция электролитов. Избирательная адсорбция ионов. Правило Пánета – Фáянса.
53. Ионообменная адсорбция. Иониты и их классификация. Обменная емкость, константа ионного обмена.
54. Сорбция газов. Капиллярная конденсация в порах различного вида.
55. Уравнение БЭТ. Определение констант в уравнении БЭТ графическим способом.

56. Какие физические процессы и явления приводят к рассеянию света дисперсными частицами?

57. Влияние параметров дисперсной фазы на механизм светорассеяния. Какие свойства коллоидных систем можно охарактеризовать путем изучения их оптических характеристик?

58. Опалесценция, конус Тиндаля. Причины, вызывающие эти явления в дисперсных системах.

59. Ультрамикроскопия и нефелометрия.

60. Теория светорассеяния Рэлея. Уравнение Рэлея и его применимость.

61. Какие характеристики для коллоидных систем можно получить, основываясь на изучении их оптических свойств?

62. Причины, вызывающие явления опалесценции в дисперсной системе и флюоресценции в истинном растворе. Сходство и различия этих явлений.

63. Почему для светомаскировки применяют синий цвет.

64. Определение геометрической формы и размеров дисперсных частиц методами нефелометрии и ультрамикроскопии.

65. Оптические свойства коллоидных систем. Уравнение Рэлея.

66. Молекулярно-кинетические явления коллоидных систем.

67. Броуновское движение дисперсных частиц и причины его проявления. Пояснить, какие свойства коллоидных растворов обусловлены броуновским движением.

68. Диффузия в дисперсных системах. Уравнения Эйнштейна и Смолуховского для расчета смещения дисперсной частицы и ее коэффициента диффузии.

69. Осмос, его причины и следствия. Осмотическое давление в дисперсных системах.

70. Градиент концентрации, скорость диффузии и коэффициент диффузии.

71. Осмос и осмотическое давление в дисперсных системах. Сравните эти свойства с аналогичными свойствами для истинных растворов.

72. Электроосмотический метод определения электрокинетического потенциала.

73. Электрокинетическое явление – электрофорез.
74. Электрокинетическое явление – электроосмос.
75. Электрофоретические методы исследования.
76. Седиментация. Седиментационная устойчивость и седиментационное равновесие.
77. Агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость дисперсных систем. Связь устойчивости со степенью дисперсности частиц. Коалесценция.
78. Механизм возникновения электрического заряда на границе раздела двух фаз. Строение двойного электрического слоя. Мицелла, агрегат, ядро, гранула. Электрический потенциал.
79. Коагуляция индифферентными и неиндифферентными электролитами. Механизм и кинетика коагуляции.
80. Кинетическая и термодинамическая устойчивость коллоидных систем. Факторы устойчивости.
81. Взаимная коагуляция и коагуляция смесями электролитов. Коллоидная защита.
82. Механизм действия раскливающего давления.
83. Мицеллообразование в растворах ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования, методы ее определения. Солюбилизация.
84. Сравнить свойства дисперсных систем и растворов ВМС. Пояснить, какими путями можно перейти от истинного раствора ВМС к дисперсной системе.
85. Влияние величины электрокинетического потенциала на устойчивость дисперсной частицы.
86. Объяснить строение двойного электрического слоя на поверхности дисперсной частицы.
87. Объяснить механизм образования двойного электрического слоя на поверхности дисперсной частицы. Какие факторы влияют на характер его построения и на разрушение?
88. Факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала. Дзета-потенциал как характеристика агрегативной устойчивости золя.
89. Изозлектрическое состояние золя. Явление перезарядки поверхности дисперсной частицы.

90. Объяснить сущность процессов электрофореза и электроосмоса и их практическое значение.

91. Электропроводность дисперсных систем, ее особенности и механизм.

92. На конкретных реакциях в водном растворе поясните механизм образования мицеллы и опишите ее строение.

93. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала. Поясните механизм этого влияния.

94. Что такое электрокинетический потенциал? Как можно определить знак заряда коллоидных частиц и величину электрокинетического потенциала?

95. Быстрая и медленная коагуляция. Теория быстрой коагуляции Смолуховского. Константа коагуляции и время половинной коагуляции.

96. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.

97. Защита коллоидных частиц с использованием ВМС. Механизм защитного действия. Белки, углеводы, пектины как коллоидная защита.

98. Различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией дисперсной системы (из физической теории коагуляции Б.В. Дерягина).

99. Что понимается под устойчивостью дисперсной системы? Дать характеристику различным видам устойчивости дисперсным системам.

100. Что понимается под агрегативной и кинетической неустойчивостью дисперсной системы? Причины их вызывающие. Скрытая и явная коагуляции.

101. Коагуляция дисперсной системы. Скорость коагуляции. Причины, вызывающие процесс самопроизвольной коагуляции.

102. Влияние электролитов на процесс коагуляции дисперсных систем. Объяснить понятие о пороге коагуляции. Правило Шульце-Гарди.

103. Перечислить факторы, влияющие на скорость коагуляции, и обосновать механизм воздействия на коллоидные системы каждого из них.

104. Какие вещества служат стабилизаторами коллоидных систем? Пояснить механизм их влияния на агрегативную устойчивость.

105. Свойства растворов ВМС. Их сходство и отличие от свойств дисперсных систем.

106. Хрупкие и эластичные гели. Механизм их образования и свойства. Примеры гелей и обоснование их строения с теоретических позиций.

107. Студни как эластичные гели. Механизм их образования и факторы, определяющие скорость студнеобразования.

108. Механизм и кинетика набухания полимеров. Какие вещества могут набухать в дисперсионных средах различной полярности?

109. Перечислить и охарактеризовать возможные типы межцепных контактов в дисперсных структурах ВМС. Какие в них типы связей?

110. Явление синерезиса и тиксотропии в дисперсных системах. Обосновать ответ с позиции механизма этих явлений.

111. Эмульсии. Условия их образования, классификация и свойства. Примеры эмульсий.

112. Суспензии. Условия их образования и свойства. Пасты – концентрированные суспензии. Примеры суспензий.

113. Микрогетерогенные системы. Получение и стабилизация. Примеры этих систем. Аэрозоли.

114. Пены, условия их образования и свойства. Примеры использования пен.

115. Эмульсии. Получение и свойства. Эмульгаторы и механизм их действия. Устойчивость эмульсий и ее нарушение. Коалесценция.

116. Набухание и растворение ВМС. Механизм набухания. Термодинамика набухания и растворения ВМС. Влияние различных факторов на степень набухания.

Задачи к контрольным работам

1. Рассчитать средний сдвиг частиц аэрозоля с радиусом $r = 10^{-7}$ м при 273 К за время $\tau = 10$ с. Вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м². Как изменится сдвиг, если радиус частиц дыма 10^{-6} м?

2. Определить осмотическое давление гидрозольа золота концентрации $c = 2$ кг/м³ с диаметром $d = 6 \cdot 10^{-9}$ м и их плотностью $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³, при температуре $T = 293$ К.

3. Вычислить средний сдвиг частиц в эмульсии типа масло в воде с радиусом частиц масла $r = 6,5 \cdot 10^{-6}$ м за время $\tau = 10$ с; вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², температура $T = 288$ К.

4. Рассчитать и сравнить осмотическое давление двух растворов гидрозольей AgCl одинаковой концентрации, но различной степени дисперсности: $r_1 = 30 \cdot 10^{-9}$ м и $r_2 = 55 \cdot 10^{-9}$ м.

5. Вычислить коэффициент диффузии частиц сахарной пыли при радиусе частиц $r = 2 \cdot 10^{-6}$ м, вязкость воздуха $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м² и температуре $T = 283$ К.

6. Вычислить величину осмотического давления мучной пыли концентрации $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Средний радиус частиц аэрозоля $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м, плотность $2,2 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ и температура $T = 293$ К.

7. Определить численное значение числа Авогадро на основании следующих данных для дисперсной системы: среднее смещение частицы за время $\tau = 60$ с равно 10,65 мкм, радиус частицы $r = 0,212$ м, температура $T = 290$ К и вязкость дисперсной среды $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

8. Определить частичную концентрацию $c = 0,3$ г/л, коэффициент диффузии сферических частиц золя $D = 2 \cdot 10^{-6}$ м²/сут., плотность Al₂O₃ равна 4 г/см³, вязкость дисперсной среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², температура 293 К.

9. Рассчитать осмотическое давление золя концентрации 2 кг/м³, если диаметр частиц равен $6 \cdot 10^{-9}$ м, плотность их $19,3$ г/см³, а температура 293 К.

10. Рассчитать величину среднеквадратического смещения частицы гидрозольа с радиусом частиц $r = 10^{-6}$ м при температуре $T = 283$ К за время $\tau = 5$ с. Вязкость дисперсионной среды $\eta = 1,7 \cdot 10^{-7}$ Па·с.

11. Какова удельная поверхность 1 кг мучной пыли с диаметром частиц, равным $0,08 \cdot 10^{-3}$ м? Плотность пыли $0,01$ кг/м³.

12. Сколько частиц содержится в гидрозоле, если масса дисперсной фазы $2 \cdot 10^{-3}$ кг, ее плотность $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³, а средний диаметр частиц $5 \cdot 10^{-8}$ м?

13. Рассчитать удельную и общую поверхность $2 \cdot 10^{-3}$ кг металла, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность металла равна $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

14. Рассчитать по формуле Ленгмюра величину адсорбции уксусной кислоты на активированном угле, если концентрация кислоты в растворе $0,5$ кмоль/м³, максимальная адсорбция составляет $5 \cdot 10^{-8}$ кмоль/м², а параметр a равен 21.

15. Золя ртути состоит из шариков диаметром $2 \cdot 10^{-7}$ м. Рассчитать суммарную поверхность частиц и их общее число, если масса дисперсной фазы $2 \cdot 10^{-4}$ кг, а плотность $13,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

16. Используя нижеприведенные экспериментальные данные, построить графически изотерму адсорбции Фрейндлиха. Из графика определить значения констант K и $1/a$ в уравнении Фрейндлиха.

c , моль/м³: 0,018 0,031 0,062 0,126 0,268 0,471 0,882

A , моль/кг: 0,467 0,624 0,801 1,110 1,550 2,040 2,480

17. Константы уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха равны: $K = 0,012$ и $a = 2$. Найдите равновесную концентрацию уксусной кислоты в растворе, если 1 кг адсорбента поглощает 3,05 моля уксусной кислоты.

18. Удельная поверхность золя силикагеля $3 \cdot 10^5$ м²/кг. Плотность силикагеля $2,2$ кг/м³. Рассчитать средний диаметр частиц золя.

19. На основании нижеследующих данных по адсорбции аскорбиновой кислоты углем при 298К графически определить постоянные в уравнении Фрейндлиха:

c , моль/м³ 0,006 0,025 0,053 0,111

A , моль/кг: 0,44 0,78 1,04 1,44

20. Допуская, что дисперсная частица – куб, с ребром, равным $2 \cdot 10^{-8}$ м, и плотностью $8 \cdot 10^3$ кг/м³, рассчитать:

а) сколько частиц может получиться из $0,2 \cdot 10^{-4}$ кг вещества;

б) чему равна удельная и общая поверхность дисперсной фазы.

21. Золь BaSO_4 получен смещением некоторых объемов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Написать формулу мицеллы, если в электрическом поле гранула перемещается по аноду. Какой электролит взят в избытке?

22. В каком объемном отношении следует смешать 0,029 % раствор NaCl и 0,001 н раствор AgNO_3 , чтобы получить незаряженные частицы золя AgCl ? Плотность раствора NaCl равна 1 г/мл.

23. Написать формулы зольей: $\text{Al}(\text{OH})_3$, стабилизированного AlCl_3 и SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . Для какого из указанных зольей лучшим коагулятором является FeCl_3 ? Na_2SO_4 ?

24. Написать формулу золя золота Au , стабилизированного KAuO_2 . у какого из электролитов: NaCl , Na_2SO_4 , BaCl_2 или FeCl_3 порог коагуляции будет иметь меньшую величину?

25. Написать формулы мицелл: $\text{Al}(\text{OH})_3$, стабилизированного AlCl_3 ; SiO_2 , стабилизированной H_2SiO_3 . Какой из электролитов – NaCl , Na_2SO_4 или FeCl_3 является лучшим коагулятором для указанных зольей?

26. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен гидролизом FeCl_3 . Написать формулу мицеллы, если в растворе при образовании частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ присутствуют ионы Fe^{-3} и Cl^- . Указать знак заряда гранулы.

27. Вычислить скорость электрофореза дисперсных частиц, если электрокинетический потенциал составляет 0,058 В, градиент напряжения внешнего поля $H = 5 \cdot 10^{-2}$ В/м, диэлектрическая проницаемость $E = 81$, электрическая константа $E_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

28. Найти величину электрокинетического потенциала частицы, если при электрофорезе смещение границы составило $5 \cdot 10^{-2}$ м за 180 с, градиент напряженности внешнего поля $H = 1 \cdot 10^{-1}$ В/м, диэлектрическая проницаемость среды $E = 81$, электрическая константа $E_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, вязкость среды $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

29. В каком порядке следует сливать растворы: CdCl_2 и Na_2S ; FeCl_3 и NaOH , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими

а) положительные электрические заряды;

б) отрицательные электрические заряды.

Написать формулы мицелл образующихся зольей.

30. Золь AgI получен смещением 8 мл 0,05 М раствора KI и 10 мл 0,02 М раствора AgNO₃. Написать формулу образовавшейся мицеллы и объяснить, к какому электроду будет двигаться гранула в электрическом поле.

31. Как изменится величина порога коагуляции, если для коагуляции 10·10⁻⁶ м³ золя AgI вместо 1,5·10⁻⁶ м³ KNO₃ концентрации 1 кмоль/м³ взять 0,5·10⁻⁶ м³ Ca(NO₃)₂ концентрации 1 кмоль/м³ или 0,2·10⁻⁶ м³ Al(NO₃)₃ концентрации 0,01 кмоль/м³?

32. Каким из приведенных электролитов: NH₄Cl или (NH₄)₂SO₄ экономичнее коагулировать золь гидроксида алюминия [n Al(OH)₃, m Al⁺·3(m-x)·Cl]^{3x+}·3xCl⁻?

Рассчитать порог коагуляции по NH₄Cl, если на коагуляцию частиц из 30 м³ этого золя расходуется 0,33 м³ 20 % раствора NH₄Cl (плотность 1060 кг/м³).

33. Какой объем раствора Al₂(SO₄)₃ концентрации 0,01 кмоль/м³ требуется для коагуляции 10⁻³ м³ золя As₂S₃? Порог коагуляции $\gamma = 96 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³.

34. Для коагуляции 10·10⁻⁶ м³ золя AgI необходимо 0,45·10⁻⁶ м³ раствора Ba(NO₃)₂, концентрация которого 0,05 кмоль/м³. Найти порог коагуляции золя.

35. Какой объем раствора K₂Cr₂O₇ необходим, чтобы вызвать коагуляцию 1·10⁻³ м³, порог коагуляции $\gamma = 0,63 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

36. Отобранные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде AgBr. Рассчитать расход Al₂(SO₄)₃ на 100 м³ сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц: а) положительный; б) отрицательный. Порог коагуляции (кмоль/м³) для одновалентных ионов равен 142; для двухвалентных – 2,43; для трехвалентных – 0,068.

37. Рассчитать время половиной коагуляции и константу коагуляции некоторого золя по следующим данным;

τ, c	0	7,0	15,0	20,2	28,0
$n \cdot 10^{-15}, \text{ част/м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

Проверить графически соответствие поведения золя теории Смолуховского.

38. Рассчитать и построить в координатах $1/n = f(\tau)$ кривую изменения общего числа частиц при коагуляции тумана минераль-

ного масла для следующих интервалов времени τ : 60, 120, 240, 480 и 600 с. Средний радиус частиц $2 \cdot 10^{-7}$ м, концентрация $c = 25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, плотность равна $0,97 \cdot 10^3$ кг/м³. Время половиной коагуляции 240 с.

39. Во сколько раз уменьшится число частиц мучной пыли n_0 , равное $20 \cdot 10^{15}$ в 1 м³, через 5 с после начала коагуляции? Через 60 с? Константа коагуляции $K = 3 \cdot 10^{-16}$ м³/с.

40. Проверить применимость теории Смолуховского к коагуляции золя селена раствором КСl, используя следующие экспериментальные данные:

τ , с	0	0,66	4,25	19,00	43,00
$n \cdot 10^{-14}$, част/м ³	29,70	20,90	19,10	14,40	10,70

Варианты контрольных работ

№ варианта	Контрольная работа 1						Контрольная работа 2			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
01	$\frac{6}{15}$	$\frac{9}{17}$	$\frac{25}{44}$	$\frac{42}{62}$	$\frac{53}{80}$	$\frac{104}{122}$	$\frac{6}{1}$	$\frac{33}{13}$	$\frac{68}{21}$	$\frac{101}{34}$
	$\frac{1}{8}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{35}{40}$	$\frac{57}{76}$	$\frac{79}{88}$	$\frac{100}{120}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{34}{14}$	$\frac{69}{22}$	$\frac{102}{35}$
03	$\frac{7}{1}$	$\frac{18}{12}$	$\frac{29}{19}$	$\frac{38}{57}$	$\frac{95}{82}$	$\frac{110}{119}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{35}{15}$	$\frac{70}{23}$	$\frac{103}{36}$
	$\frac{4}{11}$	$\frac{20}{25}$	$\frac{36}{54}$	$\frac{65}{74}$	$\frac{98}{118}$	$\frac{121}{126}$	$\frac{9}{4}$	$\frac{36}{16}$	$\frac{71}{24}$	$\frac{104}{37}$
05	$\frac{2}{2}$	$\frac{30}{35}$	$\frac{32}{53}$	$\frac{65}{74}$	$\frac{98}{108}$	$\frac{122}{127}$	$\frac{10}{5}$	$\frac{37}{17}$	$\frac{72}{25}$	$\frac{105}{38}$
	$\frac{3}{16}$	$\frac{28}{22}$	$\frac{45}{37}$	$\frac{63}{56}$	$\frac{75}{78}$	$\frac{119}{125}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{38}{18}$	$\frac{73}{26}$	$\frac{106}{39}$
07	$\frac{5}{7}$	$\frac{15}{21}$	$\frac{33}{36}$	$\frac{61}{55}$	$\frac{76}{79}$	$\frac{105}{123}$	$\frac{12}{7}$	$\frac{39}{19}$	$\frac{74}{27}$	$\frac{107}{40}$
	$\frac{8}{3}$	$\frac{34}{28}$	$\frac{44}{52}$	$\frac{62}{61}$	$\frac{86}{75}$	$\frac{106}{121}$	$\frac{13}{8}$	$\frac{40}{20}$	$\frac{75}{28}$	$\frac{108}{27}$
09	$\frac{10}{4}$	$\frac{37}{23}$	$\frac{45}{35}$	$\frac{54}{62}$	$\frac{78}{81}$	$\frac{107}{124}$	$\frac{14}{9}$	$\frac{41}{11}$	$\frac{76}{21}$	$\frac{108}{28}$
	$\frac{11}{6}$	$\frac{39}{18}$	$\frac{26}{20}$	$\frac{64}{56}$	$\frac{77}{77}$	$\frac{108}{129}$	$\frac{15}{10}$	$\frac{42}{12}$	$\frac{77}{22}$	$\frac{109}{29}$
11	$\frac{12}{5}$	$\frac{21}{24}$	$\frac{27}{55}$	$\frac{31}{58}$	$\frac{52}{83}$	$\frac{124}{140}$	$\frac{16}{1}$	$\frac{43}{13}$	$\frac{78}{23}$	$\frac{110}{30}$
	$\frac{17}{9}$	$\frac{19}{27}$	$\frac{22}{59}$	$\frac{78}{109}$	$\frac{62}{99}$	$\frac{125}{141}$	$\frac{17}{2}$	$\frac{44}{14}$	$\frac{79}{24}$	$\frac{111}{31}$
13	$\frac{13}{29}$	$\frac{32}{38}$	$\frac{46}{57}$	$\frac{66}{79}$	$\frac{78}{111}$	$\frac{126}{139}$	$\frac{18}{3}$	$\frac{45}{15}$	$\frac{80}{25}$	$\frac{112}{32}$
	$\frac{14}{34}$	$\frac{29}{12}$	$\frac{47}{52}$	$\frac{69}{63}$	$\frac{75}{114}$	$\frac{111}{138}$	$\frac{19}{4}$	$\frac{46}{16}$	$\frac{81}{26}$	$\frac{113}{33}$
15	$\frac{26}{13}$	$\frac{33}{50}$	$\frac{62}{44}$	$\frac{73}{71}$	$\frac{80}{138}$	$\frac{114}{112}$	$\frac{20}{5}$	$\frac{47}{17}$	$\frac{82}{21}$	$\frac{113}{34}$

□ Контрольная работа № 1 – по физической химии, № 2 – по коллоидной химии.
 Вопросы - в числителе; задачи - в знаменателе.

№ варианта	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
16	$\frac{4}{15}$	$\frac{19}{17}$	$\frac{45}{44}$	$\frac{61}{53}$	$\frac{75}{78}$	$\frac{100}{119}$	$\frac{21}{6}$	$\frac{48}{18}$	$\frac{8}{22}$	$\frac{114}{35}$
17	$\frac{6}{10}$	$\frac{32}{35}$	$\frac{44}{54}$	$\frac{63}{62}$	$\frac{76}{79}$	$\frac{101}{120}$	$\frac{22}{7}$	$\frac{49}{19}$	$\frac{84}{23}$	$\frac{115}{36}$
18	$\frac{7}{12}$	$\frac{33}{34}$	$\frac{46}{55}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{77}{80}$	$\frac{102}{121}$	$\frac{23}{8}$	$\frac{50}{20}$	$\frac{8}{24}$	$\frac{116}{37}$
19	$\frac{8}{16}$	$\frac{34}{36}$	$\frac{47}{56}$	$\frac{64}{64}$	$\frac{78}{81}$	$\frac{103}{122}$	$\frac{24}{9}$	$\frac{51}{11}$	$\frac{86}{25}$	$\frac{77}{38}$
20	$\frac{9}{18}$	$\frac{35}{37}$	$\frac{48}{57}$	$\frac{65}{65}$	$\frac{79}{82}$	$\frac{104}{123}$	$\frac{25}{10}$	$\frac{52}{12}$	$\frac{87}{26}$	$\frac{78}{39}$
21	$\frac{10}{19}$	$\frac{36}{38}$	$\frac{49}{58}$	$\frac{66}{59}$	$\frac{80}{83}$	$\frac{105}{124}$	$\frac{26}{1}$	$\frac{53}{13}$	$\frac{88}{21}$	$\frac{79}{40}$
22	$\frac{11}{20}$	$\frac{37}{39}$	$\frac{50}{60}$	$\frac{67}{66}$	$\frac{81}{84}$	$\frac{106}{125}$	$\frac{27}{2}$	$\frac{54}{14}$	$\frac{89}{22}$	$\frac{80}{27}$
23	$\frac{12}{21}$	$\frac{38}{40}$	$\frac{51}{67}$	$\frac{68}{68}$	$\frac{82}{85}$	$\frac{107}{126}$	$\frac{28}{3}$	$\frac{55}{15}$	$\frac{90}{23}$	$\frac{81}{28}$
24	$\frac{13}{1}$	$\frac{39}{22}$	$\frac{52}{35}$	$\frac{69}{69}$	$\frac{83}{86}$	$\frac{108}{127}$	$\frac{29}{4}$	$\frac{56}{16}$	$\frac{91}{24}$	$\frac{82}{29}$
25	$\frac{14}{2}$	$\frac{40}{23}$	$\frac{53}{24}$	$\frac{70}{70}$	$\frac{84}{87}$	$\frac{109}{128}$	$\frac{30}{5}$	$\frac{57}{17}$	$\frac{92}{25}$	$\frac{83}{30}$
26	$\frac{15}{3}$	$\frac{41}{24}$	$\frac{54}{25}$	$\frac{71}{71}$	$\frac{85}{88}$	$\frac{110}{129}$	$\frac{31}{6}$	$\frac{58}{18}$	$\frac{93}{26}$	$\frac{84}{31}$
27	$\frac{16}{4}$	$\frac{42}{26}$	$\frac{55}{34}$	$\frac{72}{72}$	$\frac{86}{89}$	$\frac{111}{130}$	$\frac{32}{7}$	$\frac{59}{19}$	$\frac{71}{21}$	$\frac{85}{32}$
28	$\frac{17}{5}$	$\frac{43}{27}$	$\frac{56}{35}$	$\frac{73}{62}$	$\frac{87}{90}$	$\frac{112}{131}$	$\frac{33}{8}$	$\frac{60}{20}$	$\frac{72}{22}$	$\frac{86}{33}$
29	$\frac{18}{6}$	$\frac{44}{27}$	$\frac{57}{37}$	$\frac{74}{63}$	$\frac{88}{91}$	$\frac{113}{132}$	$\frac{34}{9}$	$\frac{61}{11}$	$\frac{73}{23}$	$\frac{87}{34}$
30	$\frac{19}{7}$	$\frac{45}{28}$	$\frac{58}{38}$	$\frac{75}{64}$	$\frac{89}{92}$	$\frac{114}{133}$	$\frac{35}{10}$	$\frac{63}{12}$	$\frac{74}{24}$	$\frac{88}{35}$
31	$\frac{20}{8}$	$\frac{46}{29}$	$\frac{59}{39}$	$\frac{76}{65}$	$\frac{90}{93}$	$\frac{115}{134}$	$\frac{36}{1}$	$\frac{64}{13}$	$\frac{75}{25}$	$\frac{89}{36}$

№ варианта	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
32	$\frac{21}{9}$	$\frac{47}{30}$	$\frac{60}{40}$	$\frac{70}{66}$	$\frac{91}{94}$	$\frac{116}{135}$	$\frac{37}{2}$	$\frac{65}{14}$	$\frac{76}{26}$	$\frac{90}{34}$
33	$\frac{22}{10}$	$\frac{48}{31}$	$\frac{61}{42}$	$\frac{58}{67}$	$\frac{92}{95}$	$\frac{117}{136}$	$\frac{38}{3}$	$\frac{66}{15}$	$\frac{6}{21}$	$\frac{91}{35}$
34	$\frac{23}{11}$	$\frac{49}{32}$	$\frac{62}{43}$	$\frac{59}{68}$	$\frac{93}{96}$	$\frac{118}{137}$	$\frac{39}{4}$	$\frac{67}{16}$	$\frac{7}{22}$	$\frac{92}{36}$
35	$\frac{24}{12}$	$\frac{32}{33}$	$\frac{44}{45}$	$\frac{61}{69}$	$\frac{94}{97}$	$\frac{119}{138}$	$\frac{40}{5}$	$\frac{68}{17}$	$\frac{8}{23}$	$\frac{93}{37}$
36	$\frac{25}{13}$	$\frac{33}{34}$	$\frac{45}{46}$	$\frac{62}{53}$	$\frac{95}{98}$	$\frac{120}{139}$	$\frac{41}{6}$	$\frac{69}{18}$	$\frac{9}{24}$	$\frac{94}{38}$
37	$\frac{26}{14}$	$\frac{34}{35}$	$\frac{46}{47}$	$\frac{63}{62}$	$\frac{96}{100}$	$\frac{121}{140}$	$\frac{42}{7}$	$\frac{70}{19}$	$\frac{10}{25}$	$\frac{95}{39}$
38	$\frac{28}{15}$	$\frac{35}{36}$	$\frac{47}{48}$	$\frac{64}{63}$	$\frac{98}{101}$	$\frac{122}{141}$	$\frac{43}{8}$	$\frac{71}{20}$	$\frac{11}{26}$	$\frac{96}{40}$
39	$\frac{29}{16}$	$\frac{36}{37}$	$\frac{48}{49}$	$\frac{65}{64}$	$\frac{99}{102}$	$\frac{123}{119}$	$\frac{44}{9}$	$\frac{72}{11}$	$\frac{12}{21}$	$\frac{97}{27}$
40	$\frac{30}{17}$	$\frac{37}{38}$	$\frac{49}{50}$	$\frac{66}{65}$	$\frac{76}{103}$	$\frac{124}{120}$	$\frac{45}{10}$	$\frac{73}{12}$	$\frac{13}{22}$	$\frac{98}{28}$
41	$\frac{31}{18}$	$\frac{38}{39}$	$\frac{50}{51}$	$\frac{67}{66}$	$\frac{77}{104}$	$\frac{125}{121}$	$\frac{46}{1}$	$\frac{74}{13}$	$\frac{14}{23}$	$\frac{99}{29}$
42	$\frac{32}{19}$	$\frac{39}{40}$	$\frac{51}{52}$	$\frac{68}{67}$	$\frac{78}{105}$	$\frac{126}{122}$	$\frac{47}{2}$	$\frac{75}{14}$	$\frac{15}{24}$	$\frac{100}{30}$
43	$\frac{5}{20}$	$\frac{40}{41}$	$\frac{52}{53}$	$\frac{69}{68}$	$\frac{79}{106}$	$\frac{100}{123}$	$\frac{48}{3}$	$\frac{76}{15}$	$\frac{16}{25}$	$\frac{101}{31}$
44	$\frac{6}{21}$	$\frac{41}{42}$	$\frac{53}{54}$	$\frac{70}{69}$	$\frac{80}{107}$	$\frac{101}{124}$	$\frac{49}{4}$	$\frac{77}{16}$	$\frac{17}{26}$	$\frac{102}{32}$
45	$\frac{7}{22}$	$\frac{42}{43}$	$\frac{54}{55}$	$\frac{71}{70}$	$\frac{81}{108}$	$\frac{102}{125}$	$\frac{50}{5}$	$\frac{78}{17}$	$\frac{18}{21}$	$\frac{103}{33}$
46	$\frac{8}{23}$	$\frac{43}{44}$	$\frac{55}{56}$	$\frac{72}{71}$	$\frac{82}{109}$	$\frac{103}{126}$	$\frac{51}{6}$	$\frac{79}{18}$	$\frac{19}{22}$	$\frac{104}{34}$
47	$\frac{9}{24}$	$\frac{44}{45}$	$\frac{56}{57}$	$\frac{73}{72}$	$\frac{83}{110}$	$\frac{104}{127}$	$\frac{52}{7}$	$\frac{80}{19}$	$\frac{20}{23}$	$\frac{105}{35}$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Основные физико-химические величины

A – абсолютная адсорбция, моль/кг, моль/м²; константа Гамакера, Дж; энергия Гельмгольца, Дж.

a – определяющий размер, м; активность, моль/л.

B – коэффициент трения, н·с/м.

c – концентрация, моль/л, г/л.

D – дисперсность, м⁻¹; оптическая плотность; коэффициент диффузии, м²/с.

E – напряженность электрического поля, В/м; потенциальный барьер, Дж; модуль упругости, Н/м².

F – сила, Н.

f – коэффициент растекания, Дж/м².

G – энергия Гиббса, Дж.

g – поверхностная активность, Дж·м/моль.

H – энтальпия, Дж; кривизна поверхности, м⁻¹; постоянная Дебая.

I – сила тока, А; ионная сила, моль/л.

K – константа адсорбционного равновесия.

k – постоянная Больцмана, Дж/К.

M – относительная молекулярная масса.

N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

P – напряжение сдвига, Н/м².

p – давление, Па.

Q – теплота, Дж; поверхностный заряд, Кл.

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); сопротивление, Ом.

r – радиус, м.

S – энтропия, Дж/К; константа седиментации.

s – площадь поверхности, м².

T – температура, К.

U – разность потенциалов, В; энергия, Дж.

u – линейная скорость, м/с.

V_m – мольный объем, м³/моль.

v – объемная скорость, м³/с.

x – мольная доля компонента.

z – заряд иона.

- α – коэффициент разделения.
 β – коэффициент аффинности; константа устойчивости комплексных соединений.
 Γ – гиббсовская адсорбция, моль/м².
 γ – относительная деформация.
 Δ – смещение (сдвиг) по выбранному направлению, м.
 ε – относительная диэлектрическая проницаемость.
 ε_0 – электрическая постоянная, Ф/м.
 ζ – электрокинетический потенциал, В.
 η – вязкость, Па·с.
 θ – краевой угол, время половинной коагуляции, с.
 χ – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя, м⁻¹; удельная электропроводность, См/м.
 λ – толщина диффузной части двойного электрического слоя, м; эквивалентная электропроводность, См·м²/моль.
 μ – химический потенциал, Дж/моль.
 ν – число частиц в единице объема.
 π – поверхностное давление, Н/м; осмотическое давление, Па.
 ρ – плотность, кг/м³.
 τ – время, с; мутность, см⁻¹.
 σ – поверхностное натяжение, Дж/м², Н/м.
 ϕ – потенциал, В; объемная доля.

Таблица 1 – Поверхностное натяжение воды при различных температурах

T, °C	$\sigma_{ж-г}$, мДж/м ²	t, °C	$\sigma_{ж-г}$, мДж/м ²	t, °C	$\sigma_{ж-г}$, мДж/м ²
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Таблица 2- Физико-химические свойства некоторых органических жидкостей

Вещество	Молекулярная масса	Плотность (20°C), г/см ³	Поверхностное натяжение, σ мДж/м ² при температуре (в °C)			
			20	30	40	50
1	2	3	4	5	6	7

1	2	3	4	5	6	7
Этанол	46,07	0,789	22,4	21,6	20,7	19,9
Попанол-1	60,10	0,804	23,7	22,9	22,2	21,4
Прпанол-2	60,10	0,785	21,3	20,5	19,7	19,0
Буганол-1	74,12	0,810	25,4	24,5	23,6	22,7
Пентанол-1	88,15	0,814	25,8	24,9	24,0	23,2
Пентанол-2	88,15	0,810	24,0	23,0	22,0	21,0
Гексанол-1	102,18	0,819	26,2	25,4	24,6	23,8
Гексан	86,18	0,659	18,4	17,4	16,3	15,3
Толуол	92,14	0,867	28,5	27,3	26,1	24,9
Хлороформ	119,38	1,498	27,3	26,0	24,7	23,4
15°C						
Четыреххлористый углерод	153,82	1,595	27,0	25,8	24,6	23,4
Уксусная кислота	60,05	1,049	27,6	26,6	25,6	24,6
Хлорбензол	112,56	1,107	33,3	32,3	31,1	29,9
Нитробензол	123,11	1,203	43,9	42,7	41,5	40,2
Анилин	93,14	1,022	43,3	42,2	41,2	40,1
Ацетон	58,08	0,791	24,0	22,9	21,8	20,7

Таблица 4 – Площадь, занимаемая молекулами ПАВ в предельно насыщенном адсорбционном слое

ПАВ	Формула	$S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$
1	2	3
Лаурат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	41
Мирилат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$	34
Пальмитат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$	25
Стеарат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	23
Олеат натрия	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}\text{COONa}$	28
п-Додецилбензолсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	33
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	33
Октилэтиламмонийхлорид	$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2\text{Cl}$	34
Цетилпиридинийхлорид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$	46
Октанол-1	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	30
Октиловый эфир этиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	32
n –Октиловый эфир октаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	53
n-трет-Октилфениловый эфир октаэтиленгликоля	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	58

1	2	3
<i>n</i> -трет-Октилфениловый эфир декаэтиленгликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	74
<i>n</i> -трет-Октилфениловый эфир гексадекаэтиленгликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{16}H$	80

Таблица 5 - Критические концентрации мицеллообразования ПАВ в водных растворах

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	Метод определения
1	2	3	4
Анионные ПАВ			
Деаноат натрия	$C_9H_{19}COONa$	$9,4 \cdot 10^{-2}$ $9,5 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность Поверхностное натяжение
Додеаноат натрия	$C_{11}H_{23}COONa$	$2,5 \cdot 10^{-2}$ $2,3 \cdot 10^{-2}$ $2,4 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность Поверхностное натяжение Солюбилизация красителя
Миристал натрия	$C_{13}H_{27}COONa$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность
Олеат натрия	$C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$	То же Поверхностное натяжение
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$8,1 \cdot 10^{-3}$ $8,3 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность Поверхностное натяжение
Тетрадецилсульфат натрия	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность
Додецилсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	Поверхностное натяжение
п-Додецилбензолсульфонат	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность
Катионные ПАВ			
Додециламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Тетрадециламмонийхлорид	$C_{14}H_{29}NH_3Cl$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Удельная электропроводность
Додецилметиламмонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)NH_2Cl$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность

1	2	3	4
Додецилдиметил-аммонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2NH_2Cl$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Додецилтриметил-аммонийхлорид	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NH_2Cl$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Удельная электропроводность
Додецилпиридинийхлорид	$C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Поверхностное натяжение
Неионогенные ПАВ			
Додециловый эфир тетраэтилн-гликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4 \cdot 10^{-5}$	Поверхностное натяжение
Додециловый эфир гексаэтилн-гликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	Поверхностное натяжение
Додециловый эфир октаэтилн-гликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	Солюбилизация красителя
Додециловый эфир додекаэтилн-гликоля	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение
<i>n</i> -трет-Октилфениловый эфир триэтилн-гликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение
<i>n</i> -трет-Октилфениловый эфир гептаэтилн-гликоля	$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_7H$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Поверхностное натяжение

Таблица 6 – Константа Гамакера для различных веществ воде

Дисперсная фаза	$A \cdot 10^{20}$, Дж	Дисперсная фаза	$A \cdot 10^{20}$, Дж
1	2	3	4
Графит	3,7	Циклогексан	1,5
Диоксид кремния	0,3-1,7	Декан	0,56
	для кварца 1,7	Бензол	0,04
Иодид серебра	3,1-4,4	Стеариновая кислота	0,08
Диоксид титана	2,5-10	Полигексафторпропилен	0,0024
Оксид алюминия	4,2	Полиэтилен	0,40
Оксид железа (III)	3,4	Полистирол	0,1-1
Гидроксид алюминия	12,6	Поливинилацетат	0,54
Гидроксид железа (III)	17,7-20,0	Полиметилметакрилат	0,72

Таблица 7 – Число агрегации и мицеллярная масса мицелл ПАВ в воде

ПАВ	Мицеллярная масса	Число агрегации	Метод определения
Децилсульфат натрия	13 000	50	Светорассеяние
Додецилсульфат натрия	17 800	62	Светорассеяние
	23 200	80	Электрофоретическая подвижность Диффузия
	25 600	89	
Додецилсульфонат натрия	24 700	54	Светорассеяние
Лаурат калия	11 900	50	Светорассеяние
пДодецилбензол-сульфонат натрия	8 200	24	Светорассеяние
Додециламмоний-хлорид	12 300	55,5	Светорассеяние
Додецилтриметиламмонийхлорид	18 600	64	Осмотическое давление
Додециловый эфир нонаэтиленгликоля	38 500	63	Светорассеяние
Додециловый эфир додекаэтиленгликоля	32 000	45	Светорассеяние

Учебное пособие

Балдынова Феодосия Прокопьевна
Бубеев Алексей Трофимович

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
Учебно-методическое пособие

Редактор *Р.А. Багаева*

Подписано в печать 25.04.2014. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.
Усл. п. л. 9,76. Тираж 100 экз. Заказ № 111.

Издательство ВСГУТУ
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 в.

