

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**ФИЗИЧЕСКАЯ
И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

Задания к контрольным работам

Новосибирск 2015

УДК 544(07)
ББК 23, я
А Ф 505

Кафедра химии

Составители: доц. *Н.П. Полякова*,
канд. биол. наук, доц. *И.В. Васильцова*

Рецензент: канд. биол. наук, доц. *Ю.И. Коваль*

Физическая и коллоидная химия: задания к контр. работам/ Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост.: Н.П. Полякова, И.В. Васильцова. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2015. – 95 с.

Контрольные работы содержат вопросы и задания для индивидуальной самостоятельной работы по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Предназначены для студентов заочной формы обучения, обучающихся по направлению 35.03.04 Агрономия.

Утверждены и рекомендованы к изданию учебно-методическим советом агрономического факультета (протокол № 6 от 30.06.2015 г.).

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Контрольные работы составлены в соответствии с учебным планом и рабочей программой по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов заочного отделения.

Раздел «Физическая химия» изучает химическую термодинамику, свойства растворов электролитов и неэлектролитов, электрохимические процессы.

Предметом изучения раздела «Коллоидная химия» являются дисперсные системы, их получение, свойства, практическое применение. Изучение этих вопросов очень важно, так как почвы, растения, продукты питания и все, что их окружает, являются дисперсными системами.

При оформлении контрольной работы необходимо придерживаться **следующих правил:**

1) контрольная работа выполняется в отдельной тетради с указанием фамилии, имени, отчества, факультета, направления подготовки, курса, номера группы, номера варианта. Номер варианта определяется по двум последним цифрам номера зачетной книжки;

2) работа должна быть написана ручкой разборчиво, без сокращений. На каждой странице следует оставлять поля для замечаний преподавателя;

3) соблюдать последовательность выполнения заданий, полностью переписывать условие. Каждое задание необходимо начинать с новой страницы. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Содержание контрольной работы
соответствует изучаемым темам

Тема 1. Основные термодинамические представления.

Тема 2. Учение о растворах.

Тема 3. Электрохимические процессы.

Тема 4. Поверхностные явления.

Тема 5. Коллоидная химия.

Список литературы для выполнения контрольной работы

Основной

1. Кудряшева Н.С. Физическая химия: учебник для бакалавров/ Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. – М.: Изд-во Юрайт, 2014. – 340 с.

2. Шукин Е.Д. Коллоидная химия: учебник для бакалавров/ Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во Юрайт, 2014. – 444 с.

Дополнительный

1. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2007. – 319 с.

2. Маринкина Г.А. Физическая и коллоидная химия: практикум/ Г.А. Маринкина, Н.П. Полякова, Ю.И. Коваль; Новосиб. гос. аграр. ун-т. - Новосибирск: НГАУ, 2011. – 183 с.

3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов/ Б.Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.: ACADEMIA, 2007. – 240 с.

Основная и дополнительная литература, рекомендованная рабочей программой, имеется в библиотеке НГАУ.

Интернет-ресурсы: www.xumuk.ru, www.chem.msu.ru, www.himhelp.ru.

Номера заданий для контрольной работы

Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
	78	79	83	84	85	86	87	80	89	90
	82	115	116	117	118	119	120	88	121	122
	124	128	125	129	130	131	132	126	127	133
	150	146	151	152	153	147	154	155	156	148
	165	166	167	168	169	170	165	166	167	168
	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212
	225	233	226	234	227	235	228	229	230	231
	241	260	261	242	243	262	244	245	246	247
	308	309	310	311	312	313	314	315	308	309
1	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
	81	92	78	79	80	81	97	98	99	100
	91	123	93	94	95	96	115	116	117	118
	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143
	149	157	158	159	160	161	162	163	164	146
	169	170	165	166	167	168	169	170	165	166
	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190
	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222
	232	236	237	238	239	240	225	226	227	228
	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257
	310	311	312	313	314	315	308	309	310	311
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
	101	102	103	104	105	78	79	80	81	110
	119	120	121	122	123	106	107	108	109	115
	144	145	128	124	125	126	127	129	130	131
	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156
	167	168	169	170	165	166	167	168	169	170
	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
	223	224	203	204	205	206	207	208	209	210
	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238
	258	259	263	264	265	266	267	268	269	270
	312	313	314	315	308	309	310	311	312	313
3	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
	111	112	113	114	82	83	84	85	78	79
	116	117	118	119	120	121	122	123	86	87
	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141
	157	158	159	160	161	162	163	164	146	147
	165	166	167	168	169	170	165	166	167	168
	201	202	171	172	173	174	175	176	177	178
	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220
	239	240	225	226	227	228	229	230	231	232
	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280
	314	315	308	309	310	311	312	313	314	315
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
	80	81	90	91	92	93	94	95	96	97
	88	89	115	116	117	118	119	120	121	122
	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133
	150	151	152	153	154	155	146	147	148	149
	169	170	165	166	167	168	169	170	165	166
	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188
	221	222	223	224	203	204	205	206	207	208
	233	234	235	236	237	238	239	240	225	226
	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290
	308	309	310	311	312	313	314	315	308	309

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6
	69	70	71	72	73	74	75	76	77	19
	98	78	79	80	81	103	104	105	106	107
	123	99	100	101	102	115	116	117	118	119
	142	143	144	145	124	125	126	127	128	129
	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157
	167	168	169	170	165	166	167	168	169	170
	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218
	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236
	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
	310	311	312	313	314	315	308	309	310	311
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	108	109	110	111	78	79	80	81	83	84
	120	121	122	123	112	113	114	82	115	116
	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139
	158	159	160	161	162	163	164	146	147	148
	165	166	167	168	169	170	165	166	167	168
	199	200	201	202	171	172	173	174	175	176
	219	220	221	222	223	224	203	204	205	206
	237	238	239	240	225	226	227	228	229	230
	301	302	303	304	305	306	307	241	242	243
	312	313	314	315	308	309	310	311	312	313
7	17	18	1	2	3	4	5	6	7	8
	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
	85	86	87	88	89	90	91	78	79	80
	117	118	119	120	121	122	123	92	93	94
	140	141	142	143	144	145	124	125	126	127
	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158
	169	170	165	166	167	168	169	170	165	166
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186
	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216
	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240
	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253
	314	315	308	309	310	311	312	313	314	315
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
	81	96	97	98	99	100	101	102	103	104
	95	115	116	117	118	119	120	121	122	123
	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137
	159	160	161	162	163	164	146	147	148	149
	167	168	169	170	165	166	167	168	169	170
	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196
	217	218	219	220	221	222	223	224	203	204
	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234
	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263
	308	309	310	311	312	313	314	315	308	309
9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
	78	79	80	81	109	110	111	112	113	114
	105	106	107	108	115	116	117	118	119	120
	138	139	140	141	142	143	144	145	124	125
	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159
	165	166	167	168	169	170	165	166	167	168
	197	198	199	200	201	202	171	172	173	174
	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214
	235	236	237	238	239	240	225	226	227	228
	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273
	310	311	312	313	314	315	308	309	310	311

Тема 1. Основные термодинамические представления.

Понятия химической термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса. Понятие энтропии. Энергия Гиббса. Термодинамические расчеты по реакции.

Химическая термодинамика исследует закономерности превращений энергии в химических процессах. Она изучает движущие силы химических реакций, их направление и возможности реального осуществления в данных условиях, а также их энергетические характеристики.

Энтальпия – функция состояния, увеличение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

Тепловым эффектом химической реакции называют максимальное количество тепла, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или давлении. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие изменения энтальпии, называются **термохимическими**.

Химические реакции, при протекании которых во внешнюю среду выделяется теплота и происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_r < 0$), называются **экзотермическими**. Реакции, в результате которых система поглощает теплоту извне и энтальпия возрастает ($\Delta H_r > 0$), называются **эндотермическими**.

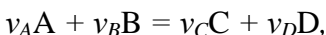
Для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов этих реакций. На основе таких расчетов может быть предсказана энергетика без проведения эксперимента.

Энтальпией образования (ΔH_f) (*formation* – образование) соединения называют изменение энтальпии системы, сопровождающее образование 1 моль соединения из простых веществ. Энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ($p = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$), энтальпию образования называ-

ют стандартной, обозначают ΔH_f° , измеряют в килоджоулях на моль (кДж/моль); энтальпию реакции в стандартных условиях обозначают ΔH_r° .

Закон Гесса: при постоянных давлении и температуре изменение энтальпии при образовании продуктов из данных реагентов не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты, а определяется начальным и конечным состоянием веществ.

Следствие из закона Гесса: изменение энтальпии реакции равно алгебраической сумме энтальпий образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования стехиометрического количества реагентов. Для реакции, представленной в общем виде

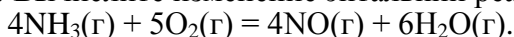


следствие из закона Гесса запишется с помощью равенства:

$$\Delta H_r^\circ = \nu_C \Delta H_f^\circ(C) + \nu_D \Delta H_f^\circ(D) - \nu_B \Delta H_f^\circ(B) - \nu_A \Delta H_f^\circ(A).$$

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислите изменение энтальпии реакции:



Согласно следствию из закона Гесса:

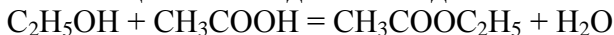
$$\Delta H_r^\circ = 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H_f^\circ(\text{NO}) - 4\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3).$$

Пользуясь табл.1 приложения, находим ΔH_f° и подставляем:

$$\Delta H_r^\circ = 6 \cdot (-242) + 4 \cdot 90 - 4 \cdot (-46) = -908 \text{ кДж}.$$

$\Delta H_r^\circ < 0$, реакция экзотермическая.

Задача 2. Определите изменение энтальпии реакции, считая, что все вещества находятся в жидком состоянии:



Для органических веществ определены ΔH_c° .

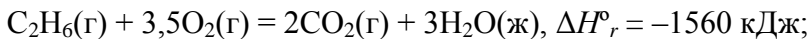
Изменение энтальпии реакции составит:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) - \Delta H_c^\circ(\text{H}_2\text{O}).$$

$$\Delta H_r^\circ = -1367 - 874 + 2254 = 13 \text{ кДж}.$$

$\Delta H_r^\circ > 0$, реакция эндотермическая.

Задача 3. Вычислите энтальпию образования этана C_2H_6 из простых веществ, если известно, что:



$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,84 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H^\circ_r = 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2 \text{ г}) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ г}),$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ г}) = 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2 \text{ г}) - \Delta H^\circ_r,$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6 \text{ г}) &= 3 \cdot (-285,84) + 2 \cdot (-393,5) + 1560 = \\ &= -84,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

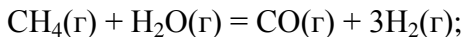
Энтропия химической реакции

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название **энтропии**.

Важное значение понятия «энтропия» связано с тем, что на основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Однако применимость изменения энтропии как критерия направленности процессов ограничивается изолированными системами. Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии. Энтропия вещества в стандартном состоянии называется **стандартной энтропией S°** .

В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии.

Энтропия является функцией состояния системы. Изменение энтропии системы в результате протекания реакции (ΔS_r) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, изменение энтропии реакции (ΔS_r°):



$$\Delta S_r^\circ = S_f^\circ(\text{CO}) + 3 S_f^\circ(\text{H}_2) - S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_f^\circ(\text{CH}_4).$$

Пользуясь таблицей приложения, находим S_f° веществ.

$$\Delta S_r^\circ = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 219,39 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия системы в результате реакции возросла, что говорит о переходе системы от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

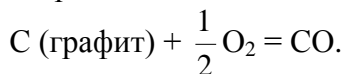
Энергия Гиббса и направленность химических реакций

Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая ***энергией Гиббса процесса***:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$. Это уравнение является условием возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, т. е. $\Delta G > 0$. Термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции является возрастание энергии Гиббса $\Delta G > 0$. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, т. е. реакция обратима.

Направление химических реакций зависит от их характера. Условие $\Delta G < 0$ соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), у которых $\Delta S > 0$. У таких реакций обе движущие силы (ΔH и $T\Delta S$) направлены в сторону протекания прямой реакции и $\Delta G < 0$ при любых температурах. Такие реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении, т. е. являются необратимыми. Примером служит реакция:



Эта реакция экзотермична ($\Delta H = -110,5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газооб-

разных веществ ($\Delta S = 89,38$ Дж/(моль·К)), т. е. при любых температурах $\Delta G < 0$.

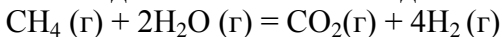
Эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так как всегда $\Delta G > 0$.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры меняется знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то при невысокой температуре $|\Delta H| < |T\Delta S|$, и реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| > |T\Delta S|$, и прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная возможна.

Энергия Гиббса образования химического соединения

Энергия Гиббса является функцией состояния процесса. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль соединения из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется ***энергией Гиббса образования химического соединения***. Если вещество находится в стандартном состоянии, то энергия Гиббса называется ***стандартной*** ΔG_f° . Единица измерения – кДж/моль. Энергия Гиббса является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции ΔG_r (кДж) можно рассчитать как сумму энергий Гиббса продуктов за вычетом энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Например, изменение энергии Гиббса получения водорода методом взаимодействия метана и водяного пара:



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 4\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))$$

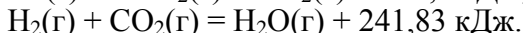
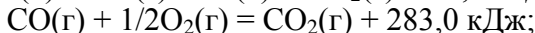
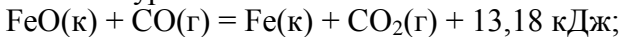
ΔG_f° простых веществ принимают равными нулю.

Задания для выполнения контрольной работы

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, среда, параметры состояния системы.
2. Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой.
3. Дайте определение изобарному, изохорному, изотермическому, изобарно-изотермическому процессам.
4. Назовите функции состояния системы.
5. Энтальпия системы и ее изменение.
6. Тепловой эффект реакции для изохорного и изобарного процессов.
7. Значения энтальпии для экзотермического и эндотермического процессов.
8. Термохимические уравнения.
9. Дайте определения понятиям: энтальпия образования, стандартная энтальпия образования.
10. При длительном хранении некоторых веществ в пылевидном состоянии происходит их самовозгорание. Каким является этот процесс: экзотермическим или эндотермическим?
11. Закон Гесса, расчет ΔH химической реакции.
12. Самопроизвольные процессы; условия протекания самопроизвольных процессов.
13. Энтропия химической реакции. Второй закон термодинамики для изолированных систем.
14. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся понижением энтальпии системы (экзотермические процессы).
15. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся переходом системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.
16. Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов. Энергия Гиббса.
17. Расчет энергии Гиббса химических реакций.
18. Различие между энергией Гиббса и стандартной энергией Гиббса.

19. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если получено 336,1 г железа.

20. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



21. При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода (IV) образуются пары воды и сероуглерода $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект в стандартных условиях.

22. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 4,48 л этилена в стандартных условиях.

23. При сгорании 23 г этилового спирта выделилось 622,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

24. Тепловой эффект реакции $3\text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{NH}_3(\text{г}) = 4\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O(г)}$ равен 878,64 кДж. Вычислите $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O})$.

25. Определите количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 1 моль калия с водой в стандартных условиях.

26. Определите стандартную энтальпию образования сероуглерода CS_2 , если известно, что $\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) - 1075 \text{ кДж}$.

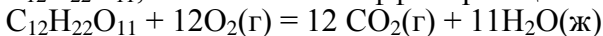
27. Вычислите тепловые эффекты реакций сгорания 10 г следующих веществ: С (графит), $\text{H}_2(\text{г})$, Р(к), Mg(к), $\text{H}_2\text{S(г)}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$.

28. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования Ca(OH)_2 .

29. Определите стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 , если в реакции $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ на каждые 86 г Fe_2O_3 поглощается 426,5 кДж теплоты.

30. Тепловой эффект реакции $\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ равен 234,5 кДж. Определите стандартную энтальпию образования H_2S .

31. Вычислите стандартную энтальпию образования сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, если тепловой эффект реакции



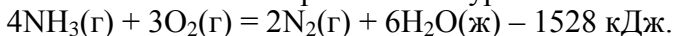
равен –5694 кДж.

32. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании: а) 1 л метана; б) 1 л пропана.

33. Определите количество теплоты, которое выделится при образовании 112 л $\text{HCl}(\text{г})$ из простых веществ.

34. На разложение 1 моль MnO_2 по реакции: $3\text{MnO}_2(\text{к}) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{O}_2$ требуется 67 кДж теплоты. Вычислите $\Delta H^\circ_f(\text{Mn}_3\text{O}_4)$.

35. Окисление аммиака протекает по уравнению



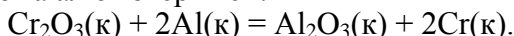
Определите энтальпию образования $\text{NH}_3(\text{г})$ и NH_4OH , если теплота растворения $\text{NH}_3(\text{г})$ в воде равна –34,66 кДж.

36. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен –3135 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования бензола ΔH°_f .

37. При взаимодействии 3 моль оксида азота (I) N_2O с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен –877,76 кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$.

38. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота (II) $\text{NO}(\text{г})$. Вычислите тепловой эффект реакции в расчете на 1 моль $\text{NH}_3(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

39. Определите, сколько тепла выделится при получении 269 г хрома алюмотермией:



40. Для реакции: $\text{CaO}(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = \text{CaC}_2(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$ вычислите тепловой эффект, если образовалось 0,5 кг карбида кальция.

41. Вычислите энтальпию образования жидкого бензола, если тепловой эффект реакции $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 7,5\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равен 3136,3 кДж.

42. Напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IV). Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты.

43. Реакция разложения MnO_2 выражается уравнением:



Рассчитайте тепловой эффект реакции, зная, что энтальпия образования MnO_2 равна $-403,42$ кДж/моль.

44. Напишите термохимическое уравнение реакции взаимодействия между $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при протекании этой реакции, если получено 67,2 л метана.

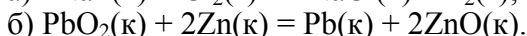
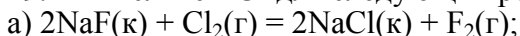
45. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л ацетилена (C_2H_2), если продуктами сгорания являются оксид углерода (IV) и пары воды.

46. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IV). Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана.

47. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа (FeS).

48. При получении 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделилось 32,53 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования CaO (ΔH_f°).

49. Вычислите ΔG° для следующих реакций:



50. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 3 моль уксусной кислоты CH_3COOH , если температура ее плавления $16,6^\circ\text{C}$, а теплота плавления 194 Дж/г.

51. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$. Вычислите ΔG° и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

52. Сделайте вывод о возможности восстановления $\text{PbO}_2(\text{к})$ цинком по реакции $\text{PbO}_2(\text{к}) + 2\text{Zn}(\text{к}) = \text{Pb}(\text{к}) + 2\text{ZnO}(\text{к})$ в стандартных условиях.

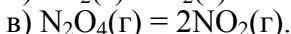
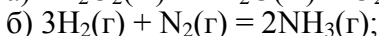
53. Подтвердите расчетом, что реакция горения ацетиленов в стандартных условиях идет по уравнению: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 5/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

54. Рассчитайте, при какой температуре наступит равновесие в системе $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$, $\Delta H_f^\circ = -114,2 \text{ кДж}$.

55. Сделайте вывод о возможности использования нижеприведенной реакции для получения аммиака в стандартных условиях:

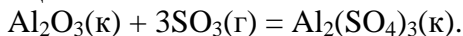


56. Укажите, какие из приведенных реакций протекают самопроизвольно и являются экзотермическими в стандартных условиях:



57. Рассчитайте ΔG° реакции $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{HgCl}_2 + 2\text{Hg}$ и сделайте вывод о возможности самопроизвольного процесса.

58. Исходя из величин ΔG_f° соединений, участвующих в реакции, определите возможность самопроизвольного протекания реакции:



59. Зная тепловой эффект реакции и стандартные энтропии образования веществ, определите ΔG° реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\Delta H_f^\circ = -2,85 \text{ кДж}$. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного процесса.

60. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{г})$ при 30°C .

61. Вычислите изменение энтропии при испарении 250 г воды при 25°C, если молярная теплота испарения воды при этой температуре равна 44,08 кДж/моль.

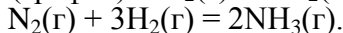
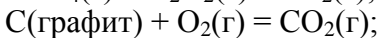
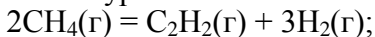
62. Рассчитайте, при какой температуре, 1000 К или 3000 К, возможна реакция $\text{TiO}_2(\text{к}) + 2\text{C}(\text{к}) = \text{Ti}(\text{к}) + 2\text{CO}(\text{г})$.

63. Определите возможность получения метана по реакции: $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ в стандартных условиях.

64. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 : $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ_r = 34,55$ кДж.

65. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по реакции: $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ_r = 92,59$ кДж.

66. Вычислите изменение энтропии для реакций, которые могут быть описаны уравнениями:



Объясните величину и знак ΔS° .

67. Рассчитайте, при какой температуре наступит равновесие системы: $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$; $\Delta H^\circ_r = -128,05$ кДж.

68. Эндотермическая реакция протекает по уравнению: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ_r = 247,37$ кДж.

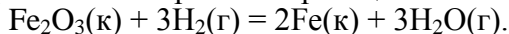
Рассчитайте, при какой температуре начнется эта реакция.

69. Определите ΔG° реакции, протекающей по уравнению: $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сделайте вывод о возможности протекания ее в стандартных условиях.

70. Сделайте вывод о возможности протекания реакции в стандартных условиях: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$.

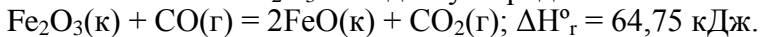
71. Определите, при какой температуре наступит равновесие в системе: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{пар})$; $\Delta H^\circ_r = -2,85$ кДж.

72. Определите, при какой температуре, 500 К или 2000 К, будет самопроизвольно протекать реакция:



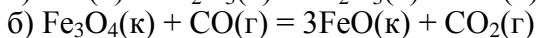
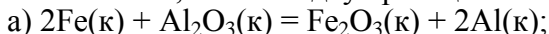
73. Определите, какой из карбонатов, CaCO_3 или BaCO_3 , можно получить по реакции взаимодействия соответствующего оксида с углекислым газом в стандартных условиях.

74. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_2O_3 оксидом углерода:



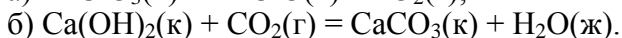
75. Определите возможность получения метана по реакции $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 40°C .

76. Укажите, какая из двух реакций:



будет протекать самопроизвольно в стандартных условиях.

77. Вычислите ΔS° и ΔG° следующих реакций и определите возможность их осуществления в стандартных условиях:



Тема 2. Учение о растворах

Физическо-химическая теория растворов. Роль растворителя в образовании растворов. Понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара чистого растворителя. Закон Рауля. Следствия из закона Рауля. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Диффузия. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Идеальные растворы. Реальные растворы. Теория сильных электролитов. Сильные электролиты.

Расчет pH в растворах сильных и слабых электролитов. Закон разбавления Оствальда. Буферные системы, их состав и механизм действия. Расчет pH буферных растворов. Буферная емкость.

Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. **Растворами** называют многокомпонентные гомогенные системы переменного состава.

Растворителем называют вещество, которое не меняет своего агрегатного состояния и чаще всего находится в избытке.

Растворы **электролитов** – растворы, проводящие электрический ток; это растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот, оснований, амфолитов. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворы **неэлектролитов** – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ, их называют также **коллигативными**. Такие свойства могут проявляться в идеальных растворах. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы. К общим свойствам растворов относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Французский ученый Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества χ_B :

$$p_A^\circ - p_A = \Delta p_A = p_A^\circ \chi_B,$$

где p_A° , p_A – давление насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором;

Δp_A – разность между давлением насыщенного пара над раствором (p_A) и растворителем (p_A°). Из приведенного уравнения следует, что с увеличением содержания нелетучего компонента давление пара над раствором уменьшается.

Из закона Рауля вытекают два следствия.

Согласно одному из них, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Разность температур кипения раствора t_1 и чистого растворителя t_0 ($\Delta t_{\text{кип}} = t_1 - t_0$) называется **повышением температуры кипения раствора**. Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} C_m,$$

где $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, град·кг/моль;

t_1 – температура кипения раствора;

t_0 – температура кипения чистого растворителя;

C_m – моляльная концентрация, моль/кг

$$C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$m_{\text{в}}$ – масса вещества;

$M_{\text{в}}$ – молярная масса вещества, г/моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

Согласно второму следствию из закона Рауля, температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Разность температур замерзания чистого растворителя t_0 и начала замерзания раствора t_1 ($\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$) называется **понижением температуры замерзания раствора**. Понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_m,$$

где $K_{\text{к}}$ – криоскопическая постоянная;

t_1 – температура замерзания раствора;

t_0 – температура замерзания чистого растворителя.

Значения $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{э}}$ зависят от природы растворителя.

Осмоз и осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией рас-

творенного вещества, называется **осмосом**. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба.

Количественно осмос характеризуется **осмотическим давлением**, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку.

$$\pi = CRT,$$

где π – осмотическое давление;

C – молярная концентрация раствора;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Осмотическое давление измеряется либо в килопаскалях (кПа), тогда $R=8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; либо в атмосферах,

$$\text{тогда } R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Для растворов электролитов осмотическое давление (π), $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ превышают значения, рассчитанные по законам Рауля и Вант-Гоффа. Причиной отклонения растворов электролитов от идеальных растворов является распад молекул электролита на ионы. Процесс распада молекул электролита на ионы называется **диссоциацией**.

Для применения законов идеальных растворов к растворам электролитов Вант-Гофф ввёл в соответствующее уравнение поправочный **коэффициент i** , называемый **изотоническим**, который показывает, во сколько раз возрастает число частиц в растворе в результате диссоциации:

$$i = \frac{\text{общее число частиц в растворе}}{\text{растворенное число частиц}}.$$

Для растворов электролитов формулы, выведенные ранее, принимают вид:

$$\begin{aligned}\Delta t_{\text{зам}} &= i K_K C_m \\ \Delta t_{\text{кин}} &= i K_{\Sigma} C_m \\ \pi &= i C_{\Sigma} RT\end{aligned}$$

Для растворов электролитов значение изотонического коэффициента $i > 1$; для неэлектролитов $i = 1$.

Количественно электролитическую диссоциацию как равновесный процесс можно охарактеризовать константой диссоциации, определяемой законом действующих масс. Закон действующих масс применим к обратимым реакциям, т.е. к растворам слабых электролитов. Например, для диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH :



$$\text{Константа диссоциации } K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа диссоциации зависит от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации раствора. Константа диссоциации и степень диссоциации являются количественными характеристиками диссоциации, они связаны между собой соотношением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где C – молярная концентрация электролита. Это соотношение называют **законом разведения Оствальда**. Если электролит очень слабый, $\alpha \ll 1$, его значением в знаменателе можно пренебречь и уравнение принимает вид:

$$K_d = \alpha^2 C \text{ или } \alpha = \sqrt{K_d / C}.$$

В водных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы ($\alpha \sim 100\%$). Это подтверждено физическими и физико-химическими методами исследования. В отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат значительно большее число ионов. Это приводит к сильному межионному взаимодействию. Как

следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах. Именно поэтому определяемая степень диссоциации сильных электролитов является **кажущейся степенью диссоциации**, так как она не соответствует реальной степени распада электролита на ионы. Степень диссоциации для сильных электролитов рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где α – степень диссоциации растворенного вещества;

i – изотонический коэффициент;

n – число ионов, на которые распадается электролит.

Например, для сульфата алюминия:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ число ионов $n=5$.

Водородный показатель (pH)

В чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций (активностей) водородных и гидроксид-ионов – величина постоянная, называемая **ионным произведением воды**.

$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль²/л² при 298 К.

Растворы, в которых концентрации водородных и гидроксид-ионов равны, называют **нейтральными**.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K(\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}}$$

Концентрации гидроксид- и водород-ионов взаимосвязаны: зная концентрацию одного из этих ионов, можно рассчитать концентрацию другого иона. В качестве характеристики реакции среды часто используют концентрацию ионов водорода. На практике использование концентраций ионов не очень удобно, поэтому для характеристики среды используют отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода, называемый **водородным показателем pH** среды: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Например, если $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л (кислая среда), то $pH = 3$; а когда $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л (щелочная среда), то $pH=9$. В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л и $pH=7$.

Из этих примеров следует:

- в нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, $pH=7$;
- в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH<7$;
- в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH>7$.

Если взять отрицательный десятичный логарифм выражения ионного произведения воды, получаем:

$$-\lg K(H_2O) = -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14.$$

Расчет pH растворов слабых и сильных кислот и оснований

В растворах сильных кислот и оснований pH зависит от концентрации (активности) кислоты и основания, а активность ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ может быть рассчитана по уравнениям:

$$a(H^+) = \alpha_{каж} C_{ЭК}(\text{кислоты});$$

$$a(OH^-) = \alpha_{каж} C_{ЭК}(\text{основания}),$$

где $a(H^+)$ и $a(OH^-)$ – активности ионов H^+ и OH^- ,

$\alpha_{каж}$ – кажущаяся степень диссоциации кислоты и основания.

Для предельно разбавленных растворов сильных кислот и оснований $\alpha_{каж} \approx 1$, тогда активности и молярные концентрации эквивалентов равны, т.е.:

$$pH = -\lg C_{ЭК}(\text{кислоты}); pOH = -\lg C_{ЭК}(\text{основания}).$$

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему применим закон действующих масс. Так, при диссоциации кислоты типа HA кислотно-основное равновесие имеет вид:



$$\text{Константа кислотной диссоциации } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Для расчета концентрации ионов водорода в растворе получают уравнение: $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{эк}(HA)}$. Взяв отрицательный десятичный логарифм обеих частей этого уравнения, получают: $pH = 1/2[pK_a - \lg C_{эк}(HA)]$.

Рассуждая аналогичным образом, можно получить выражение для расчета pOH и pH в растворе слабого основания:

$$pOH = 1/2[pK_b - \lg C_{эк}(\text{основания})];$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2[pK_b - \lg C_{эк}(\text{основания})].$$

В растворах различают активную, потенциальную (резервную) и общую кислотность. **Активная кислотность** измеряется активностью (концентрацией) свободных ионов водорода в растворе. **Потенциальная (резервная) кислотность** измеряется количеством ионов водорода, связанных в молекулах кислоты. Сумма активной и резервной кислотностей составляет **общую кислотность**, которая определяется общей аналитической концентрацией кислоты и устанавливается титрованием. Активная кислотность определяет pH данного раствора.

Буферные растворы

Буферными растворами (или просто **буферами**) называют растворы, способные сохранять постоянным значение pH при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении некоторых количеств растворов сильных кислот и оснований.

К таким растворам относят растворы слабых кислот и их солей; слабых оснований и их солей или растворы кислых солей многоосновных кислот. Буферным действием могут обладать растворы, состоящие из анионов разных слабых кислот. Например, фосфатно-цитратный буфер $Na_2HPO_4 + C_6H_8O_7^{3-}$.

Для буферного раствора, образованного слабой кислотой и ее солью, уравнение имеет вид:

$$pH = pK(\text{кислоты}) - \lg C(\text{кислоты}) + \lg C(\text{соли});$$

$$pH = pK(\text{кислоты}) - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}.$$

где C – молярные концентрации компонентов.

Полученное соотношение называют **уравнением Гендерсона-Гейсельбаха**.

Рассуждая аналогичным образом, можно получить уравнение для расчетов буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли (например, аммиачно-аммонийного):

$$pH = pK(H_2O) - pK(\text{основания}) + \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}.$$

Для буферного раствора, состоящего из двух кислых солей, например, Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , (фосфатный буферный раствор) уравнение Гендерсона-Гейсельбаха имеет следующий вид:

$$pH = pK(H_2PO_4^-) - \lg \frac{C(NaH_2PO_4)}{C(Na_2HPO_4)}.$$

Уравнения, приведенные выше, показывают, что pH буферного раствора определяется отношением концентраций компонентов кислоты и соли или соотношением концентраций основания и соли, поэтому не зависит от разбавления, поскольку при изменении объема концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

При одинаковой концентрации компонентов, составляющих буферный раствор, концентрации можно заменить объемами.

Способность буферных растворов поддерживать постоянным значение pH при прибавлении к ним кислоты и щелочи является ограниченной. Предел, в котором проявляется буферное действие, называется **буферной емкостью (Б)**.

Буферная ёмкость определяется числом моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить рН на единицу. Буферная ёмкость по кислоте рассчитывается:

$$B_a = \frac{n_{\text{эк}}(a)}{(\text{pH}_0 - \text{pH}_1)V_{\text{буф}}},$$

по основанию:

$$B_b = \frac{n_{\text{эк}}(b)}{(\text{pH}_1 - \text{pH}_0)V_{\text{буф}}},$$

где B_a – буферная ёмкость по кислоте;

B_b – буферная ёмкость по основанию;

n_a – число моль-эквивалентов кислоты

($n_a = C_{\text{эк}}(\text{кисл}) V_{\text{кисл}}$);

n_b – число моль-эквивалентов основания

($n_b = C_{\text{эк}}(\text{осн}) V_{\text{осн}}$);

pH_0 – исходное значение рН;

pH_1 – значение рН после добавления кислоты или щелочи.

Примеры решения задач

1. Приготовьте 20 мл буферного раствора с рН 4,0.

Решение. Выбирают уксусную или муравьиную кислоту (так как значение $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,74$ ($K_D = 1,7 \cdot 10^{-5}$), а $\text{pK}_{\text{НСООН}} = 3,75$ ($K_D = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Концентрации кислоты и соли равны: $C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}}$.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4,74 - \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}};$$

$$4 = 4,74 - \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}}; \quad 0,74 = \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}};$$

$$5,5 (20 - V_{\text{кисл}}) = V_{\text{кисл}}; \quad V_{\text{кисл}} = 17 \text{ мл};$$

$$V_{\text{соли}} = 20 - 17 = 3 \text{ мл}.$$

2. А. Сколько ацетата натрия нужно растворить в 1 дм³ (1 л) уксусной кислоты ($C = 0,01$ моль/дм³), чтобы получить буферный раствор с $pH = 5$?

Б. Как изменится pH этого раствора, если к 1 л буфера добавить 1 мл NaOH, имеющего концентрацию 1,0 моль/л?

Решение:

$$1) pH = pK_K + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}, \quad pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,74.$$

По условию $pH = 5$, $\lg C_{\text{кисл}} = \lg 0,01 = -2$.

Подставляем в уравнение $\lg C_{\text{соли}} = pH - pK_K + \lg C_{\text{кисл}}$.

$$\lg C_{\text{соли}} = 5,00 - 4,75 - 2 = -1,75.$$

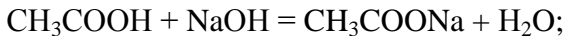
$$C_{\text{соли}} = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Это значит, что для получения буферного раствора с $pH = 5,0$ следует в 1л CH_3COOH растворить $1,78 \cdot 10^{-2}$ моль CH_3COONa .

$$M_{(\text{CH}_3\text{COONa})} = 82 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, масса $m_{(\text{CH}_3\text{COONa})} = 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot 82 = 1,46 \text{ г.}$

В 1 мл NaOH с концентрацией 1,0 моль/л содержит 0,001 моль NaOH, NaOH реагирует с CH_3COOH , образуя CH_3COONa :



$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_0 - 0,001 = 0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ моль};$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = C_0 + 0,001 = 0,0178 + 0,001 = 0,0188 \text{ моль/л};$$

$$pH = 4,75 + \lg \left(\frac{0,0188}{0,009} \right) = 4,75 + \lg (2,089) = 4,75 + 0,32 = 5,07.$$

Вывод: добавление 1мл щелочи к 1 л буферного раствора изменит pH на 0,07.

Задания для выполнения контрольной работы

78. Дайте определение понятиям: насыщенный и ненасыщенный пар.

79. Назовите факторы, влияющие на величину давления пара чистого растворителя и раствора. Закон Рауля.

80. Условия закипания и замерзания растворов. Физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической констант.

81. Влияние электролитической диссоциации растворенного вещества на величину $\Delta t_{\text{зам}}$ растворов.

82. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,8^\circ\text{C}$. Температура кипения сероуглерода $46,529^\circ\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

83. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина и 800 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,279^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу глицерина, если для воды значение криоскопической константы равно $1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$.

84. Сколько граммов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ растворено в 1600 г воды, если раствор закипает при температуре $100,04^\circ\text{C}$ ($K_9=0,52 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$)?

85. Вычислите массовую долю водного раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, зная, что этот раствор кристаллизуется при температуре $-0,465^\circ\text{C}$ ($K_{\kappa}=1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$).

86. Вычислите температуру кристаллизации 5%-го водного раствора этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($K_{\kappa}=1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$).

87. Температура кипения раствора, содержащего 3,05 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 125 г хлороформа, равна $61,88^\circ\text{C}$. Температура кипения хлороформа $61,12^\circ\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу хлороформа.

88. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что раствор, содержащий 0,75 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,098^\circ\text{C}$ ($K_{\kappa}=1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$).

89. Вычислите температуру кипения 3%-го раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^{\circ}C$ ($K_3=2,57$ град·кг/моль).

90. Раствор, содержащий 8,55 г неэлектролита в 100 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,465^{\circ}C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества, если для воды значение криоскопической константы равно $1,86$ град·кг/моль.

91. Вычислите значение криоскопической константы уксусной кислоты, если раствор, содержащий 3,56 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при $15,718^{\circ}C$. Температура кристаллизации уксусной кислоты $16,65^{\circ}C$.

92. Равные массы камфары $C_{10}H_{16}O$ и нафталина $C_{10}H_8$ растворены в одинаковом объеме бензола. Определите, какой из растворов кипит при более высокой температуре.

93. Вычислите массовую долю раствора $C_{12}H_{22}O_{11}$, если температура кристаллизации раствора равна $-0,465^{\circ}C$. Криоскопическая константа воды $1,86$ град·кг/моль.

94. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, содержащего 8 г мочевины в 100 г воды ($K_k=1,86$ град·кг/моль).

95. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, если этот раствор кипит при $100,26^{\circ}C$ ($K_3=0,52$ град·кг/моль).

96. Определите молярную массу серы, если раствор 0,324 г ее в 40 г бензола кипит при температуре на $0,081^{\circ}C$ выше, чем чистый бензол ($K_3=2,61$ град·кг/моль).

97. Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина $C_{10}H_8$ в 20 г эфира, если чистый эфир кипит при $35^{\circ}C$ ($K_3=2,16$ град·кг/моль).

98. Вычислите температуру кипения раствора, содержащего 34 г $BaCl_2$ в 1 кг воды ($\alpha=74,5\%$).

99. Определите изотонический коэффициент для раствора K_2SO_4 , содержащего 43,5 г соли на 500 г воды. Раствор замерзает при $-1,83^{\circ}C$.

100. Температура замерзания раствора, состоящего из 0,1 моля электролита и 500 г воды, равна $-0,67^{\circ}C$, кажущаяся степень диссоциации 0,9. Определите, сколько ионов получается при диссоциации.

101. Определите, при какой температуре закипает раствор, состоящий из 30 г NaOH и 250 г воды, если кажущаяся степень диссоциации равна 0,77.

102. При растворении 1 моль азотнокислого калия в 1 л воды температура замерзания понизилась на $3,01^{\circ}C$. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

103. Раствор, содержащий 8 г сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3$ в 25 г воды, замерзает при $-4,56^{\circ}C$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации электролита.

104. Рассчитайте изотонический коэффициент для раствора хлорида магния, содержащего 0,1 моль $MgCl_2$ в 1 кг воды, если температура замерзания раствора $-0,461^{\circ}C$.

105. Температура кипения раствора, содержащего 9,09 г нитрата калия в 100 г воды, равна $100,8^{\circ}C$. Вычислите степень диссоциации KNO_3 в этом растворе.

106. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, замерзает при $-0,13^{\circ}C$. Вычислите степень диссоциации Na_2CO_3 в этом растворе.

107. Раствор, содержащий 8,535 г нитрата натрия в 100 г воды, замерзает при $-3,04^{\circ}C$. Вычислите степень диссоциации $NaNO_3$.

108. Раствор, содержащий 0,834 г сульфата натрия Na_2SO_4 в 1 кг воды, замерзает при $-0,028^{\circ}C$. Вычислите степень диссоциации соли.

109. Раствор, содержащий 5,3 г сульфита натрия в 200 г воды, замерзает при $-0,2^{\circ}C$. Вычислите степень диссоциации Na_2SO_3 в этом растворе.

110. Вычислите понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г AgNO_3 в 50 г воды ($\alpha=59\%$).

111. Кажущаяся степень диссоциации раствора, состоящего из 2,925 г хлорида натрия NaCl и 50 г воды, равна 0,8. Определите температуру замерзания раствора ($K_f=1,86$ град·кг/моль).

112. Вычислите степень кажущейся диссоциации 4%-го раствора хлорида калия, если этот раствор начинает замерзать при температуре -2°C .

113. Определите температуру замерзания 0,25 н раствора гидроксида натрия, плотность которого равна 1,01 г/мл, а степень диссоциации 0,8.

114. Кажущаяся степень диссоциации раствора азотной кислоты, содержащего 31,5 г HNO_3 в 500 г воды, равна 80%. Рассчитайте температуру замерзания этого раствора.

115. Кажущаяся степень диссоциации серноокислого цинка в 0,1 н растворе равна 40%. Определите осмотическое давление раствора при 0°C .

116. Одинаково ли осмотическое давление 1 М растворов следующих веществ: глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, уксусной кислоты CH_3COOH и азотной кислоты HNO_3 ? Ответ мотивируйте.

117. Вычислите величину осмотического давления следующих растворов при 0°C : а) 0,1 н раствора гидроксида калия ($\alpha=89\%$), б) 0,1 н раствора сульфата натрия ($\alpha=69\%$).

118. Рассчитайте величину осмотического давления раствора, содержащего в 1 л 3,1 г анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Температура раствора 21°C .

119. Осмотическое давление водного раствора, содержащего в 100 мл 1 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, равно 0,655 атм при 0°C . Рассчитайте величину универсальной газовой постоянной R .

120. Раствор, содержащий в 1 л 0,375 г формалина, обладает осмотическим давлением 2,8 атм при 0°C. Определите молярную массу формалина.

121. Осмотическое давление водного раствора, содержащего 3 г в 250 мл раствора, равно 0,82 атм при 12°C. Определите молярную массу вещества.

122. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как у раствора, содержащего в 1 л при этой же температуре 3 г формалина ($HCHO$)?

123. Вычислите осмотическое давление 5%-го раствора ацетона в воде при 0°C. Плотность раствора 0,90 г/мл.

124. Дайте определение понятиям: ионное произведение воды $K(H_2O)$, водородный показатель pH, гидроксильный показатель pOH.

125. Приведите примеры слабых электролитов (кислот, оснований, солей).

126. Напишите выражение константы диссоциации слабой одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания.

127. Напишите формулы для вычисления pH растворов слабых одноосновных кислот и слабых однокислотных оснований.

128. К 400 мл 10%-го раствора KOH ($\rho=1,09$ г/мл) добавили 800 мл воды. Вычислите pH и pOH раствора.

129. Рассчитайте pH 4%-го раствора HNO_3 ($\rho=1,022$ г/мл).

130. В 400 мл раствора NaOH содержится 0,16 г NaOH. Вычислите pH раствора.

131. pH уксусной кислоты равен 3,4. $K_d(CH_3COOH) = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Определите молярную концентрацию эквивалентов этой кислоты.

132. К 250 мл воды прибавили 50 мл 8%-го раствора КОН ($\rho=1,065$ г/мл). Рассчитайте pH полученного раствора.

133. pH раствора КОН равен 8. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора.

134. К 20 мл 0,01 н раствора NaOH прибавили 40 мл 0,01 н раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

135. Вычислите pH раствора бромноватистой кислоты с концентрацией 0,001 н. $K_d(\text{HBrO}) = 2,2 \cdot 10^{-9}$.

136. Вычислите pH раствора йодноватой кислоты с концентрацией 0,1 М. $K_d(\text{HIO}_3) = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

137. Вычислите pH раствора соляной кислоты, в 200 мл которого содержится 0,365 г HCl.

138. Вычислите pH 0,6%-го раствора NaOH ($\rho=1,069$ г/мл).

139. Вычислите pH раствора уксусной кислоты, в 200 мл которого содержится 24 г CH_3COOH , $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

140. К 200 мл 10%-го раствора NaOH ($\rho=1,12$ г/мл) добавили 200 мл воды. Вычислите pH и pOH раствора.

141. Вычислите pH 0,01 М раствора муравьиной кислоты. $K_d(\text{HCOOH})=1,8 \cdot 10^{-4}$.

142. К 1 л воды добавили 2 мл 72%-го раствора HNO_3 ($\rho=1,48$ г/мл). Раствор разбавили водой до 2 л. Вычислите pH полученного раствора.

143. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH.

144. Вычислите pH 3,12%-го раствора HCl ($\rho=1,015$ г/мл).

145. Определите pH 0,01 н раствора NH_4OH , если $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

146. Дайте определение буферного действия, укажите его значение.

147. Приведите примеры буферных растворов, покажите механизм их действия.

148. Приведите примеры буферных растворов в живых организмах, укажите их роль.

149. Дайте определение буферной емкости, приведите формулы для расчета буферной емкости по кислоте B_a и буферной емкости по основанию B_b .

150. Вычислите pH ацетатного буферного раствора, состоящего из равных объемов CH_3COOH и CH_3COONa одинаковой концентрации. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,86 \cdot 10^{-5}$.

151. В каком соотношении нужно взять растворы CH_3COOH и CH_3COONa одинаковой концентрации, чтобы получить буферный раствор с $\text{pH} = 4,75$? $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

152. Вычислите pH ацетатной буферной смеси, состоящей из 2 мл 1 н CH_3COOH и 8 мл 1 н CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$).

153. Вычислите pH фосфатной буферной смеси, состоящей из 6 мл KH_2PO_4 (в качестве кислоты) и 4 мл K_2HPO_4 (в качестве соли) одинаковой концентрации. $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,54 \cdot 10^{-7}$ при 25°C .

154. Чему равна емкость буферного раствора, если на титрование 5 мл его израсходовано 4 мл 0,1 н HCl , сдвиг pH (ΔpH) равен 3.

155. К 100 мл буферного раствора для изменения pH от 7,35 до 7 надо добавить 3,6 мл 0,5 н раствора HCl . Вычислите буферную емкость по кислоте.

156. Вычислите $[\text{H}^+]$ ацетатного буферного раствора, содержащего 0,1 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$).

157. Во сколько раз изменится $[H^+]$ в буферном растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa , если разбавить его в 10 раз? Известно, что $K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

158. Вычислите значение $[H^+]$ в буферном растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa ($K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$).

159. Аммиачно-аммонийный буферный раствор имеет $pH = 9,3$. Определите концентрацию NH_4OH , если $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а концентрация NH_4Cl составляет 0,1М.

160. Определите pH буферного раствора, содержащего 1 моль муравьиной кислоты и 1 моль формиата натрия, до разбавления и после разбавления в 50 раз, если $pK_{HCOOH} = 3,75$.

161. Определите pH буферного раствора, приготовленного смешением 20 мл 0,2 М раствора NH_4OH и 50 мл 0,5 М раствора NH_4Cl , если известно, что $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

162. Рассчитайте, сколько и каких реагентов нужно взять для приготовления 20 мл буферного раствора с $pH = 4,0$.

163. Формиатный буферный раствор имеет $pH = 3,8$. Определите концентрацию муравьиной кислоты, если концентрация $HCOONa$ равна 0,5М, а $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

164. Вычислите pH раствора, полученного смешением 50 мл 0,02 М раствора $HCOOH$ и 100 мл 1 М раствора $HCOONa$. $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Тема 3. Электрохимические процессы.

Возникновение электродного потенциала на границе раздела фаз металл-раствор. Зависимость между скачком потенциала на границе соприкосновения металла и раствора (электродным потенциалом) и концентрацией (активностью) ионов этого металла в растворе (уравнение Нернста). Виды электродов. Ряд стандартных электродных потен-

циалов. Гальванические элементы. Расчет ЭДС гальванических элементов в стандартных условиях.

Электролиз. Основные понятия и процессы. Процессы на аноде (растворимый и нерастворимый анод). Классификация процессов на катоде. Последовательность восстановления металлов на катоде из смеси катионов. Применение электролиза.

Химическая и электрохимическая коррозия. Механизм процесса коррозии. Способы защиты металлов от коррозии.

Электрохимия – это наука, изучающая физико-химические процессы, которые приводят к появлению электрического тока, и процессы, происходящие с веществами под действием электрического тока.

Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (металлы, графит) и находящиеся в контакте с ионным проводником (раствором или расплавом электролита).

Ионно-металлический электрод – это металл, погруженный в раствор, содержащий собственные катионы (Me^{z+}). Схема ионно-металлического электрода: $\text{Me}^0 | \text{Me}^{z+} \text{C}(\text{Me}^{z+})$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз металл–раствор; $\text{C}(\text{Me}^{z+})$ – молярная концентрация катионов металла в растворе, моль/л.

При погружении металла в раствор катионы поверхностного слоя металла взаимодействуют с ориентированными у поверхности металла полярными молекулами воды. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, а электроны остаются в металле: $\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{z+}$.

Этому равновесию соответствует равновесный потенциал ионно-металлического электрода $\varphi(\text{Me})$, величина которого зависит от свойств металла $\varphi^0(\text{Me})$, молярной концентрации его ионов в растворе и температуры (T , К). Эта

зависимость выражается уравнением Нернста и при $T = 298 \text{ K}$ имеет вид:

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^\circ(\text{Me}) + \frac{0,059}{z} \lg C(\text{Me}^{z+}), \text{ В (Вольт)},$$

где $\varphi^\circ(\text{Me})$ – стандартный потенциал ионно-металлического электрода в растворе с концентрацией катионов металла (Me^{z+}), равной 1 моль/л и $T=298\text{K}$, $\varphi^\circ(\text{Me})$ характеризует окислительно-восстановительные свойства металла;

z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Газовые электроды состоят из металлического проводника (чаще всего платины), контактирующего одновременно с газом и электролитом. Металлический проводник не принимает участие в электродной реакции, а служит для передачи электронов к ионам в растворе и наоборот.

Водородный электрод – это инертный металл (чаще всего платинированная платина), соприкасающийся с ним электролит с определенным pH и газообразный водород (H_2), омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз **Pt, H_2 | раствор** в зависимости от pH раствора устанавливается равновесие:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 7$): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$.

Схема водородного электрода **Pt, H_2 | H^+** .

б) в щелочной и нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$):
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Величина потенциала водородного электрода $\varphi(\text{H}_2)$ зависит от pH раствора и при $T = 289\text{K}$ $\varphi(\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH}$.

Кислородный электрод – это металл, соприкасающийся с ним электролит с определенным pH и газообразный кислород, омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз **Pt, O_2 | раствор** в зависимости от pH устанавливается равновесие:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 7$): $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Схема кислородного электрода: $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid \text{H}^+$.

б) в щелочной и нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$):

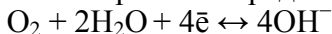


Схема кислородного электрода: $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid \text{OH}^-$.

Величина потенциала кислородного электрода $\varphi(\text{O}_2)$ при $T = 289\text{K}$ и максимальной растворимости кислорода в воде при этой температуре, равной $C(\text{O}_2) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, рассчитывается по уравнению:

$$\varphi(\text{O}_2) = 1,213 - 0,059 \text{ pH}.$$

Гальванический элемент – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается за счет изменения свободной энергии химической реакции, протекающей в нем. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой проводником, образуют гальванический элемент. Схематически такой элемент изображается так:



где две вертикальные черты обозначают границу раздела между электролитами. Если $\varphi_1(\text{Me}_1) < \varphi_2(\text{Me}_2)$, то при соединении Me_1 и Me_2 между собой металлическим проводником электроны по этому проводнику самопроизвольно перейдут от электрода с меньшим потенциалом (Me_1) к электроду с большим потенциалом (Me_2). За счет этого перехода произойдет процесс окисления Me_1 с переходом в раствор катионов Me_1^{z+} и процесс восстановления катионов из раствора на Me_2 .

Процесс окисления называется **анодным**, а электрод, на котором он происходит, – анодом (А); процесс восстановления называется **катодным**, а электрод, на котором он происходит, – катодом (К).

Процессы, протекающие в гальваническом элементе, записываются следующим образом:

анодный процесс: $\text{Me}_1 - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}_1^{z+}$ (окисление);

катодный процесс: $\text{Me}_2^{z+} + z\bar{e} \rightarrow \text{Me}_2$ (восстановление).

Токообразующая реакция: $\text{Me}_1 + \text{Me}_2^{Z+} \leftrightarrow \text{Me}_1^{Z+} + \text{Me}_2$.

Токообразующая реакция получается суммированием катодного и анодного процессов с учетом того, что число электронов в этих процессах должно быть одинаково. Причиной возникновения электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов, за счет которой совершается электрическая работа ($W_э$):

$$W_э = zFE_{ГЭ},$$

где F – число Фарадея, $F=96500$ Кл;

z – число электронов;

$E_{ГЭ}$ – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС), В.

ЭДС элемента – максимальная разность потенциалов, которая может быть получена при работе гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} = \varphi_k - \varphi_a,$$

где φ_k, φ_a – равновесные потенциалы катода и анода гальванического элемента, В.

С другой стороны, максимальная полезная работа ($W_{х.р.}$), которую совершает система при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса токообразующей реакции:

$$W_{х.р.} = \Delta G_f^\circ (\text{Me}_1^{Z+}) - \Delta G_f^\circ (\text{Me}_2^{Z+}), \text{ Дж},$$

где $\Delta G_f^\circ (\text{Me}_1^{Z+}), \Delta G_f^\circ (\text{Me}_2^{Z+})$, – стандартная энергия Гиббса образования соответствующих ионов, Дж/моль (значения ΔG_f° приводятся в термодинамических справочниках).

$$\text{Так как } W_э = W_{х.р.}, \text{ то } E_{ГЭ} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{zF}.$$

Термодинамическое условие работы гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} > 0 \text{ или } \varphi_k > \varphi_a.$$

Концентрационный гальванический элемент (ГЭ)

состоит из электродов одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого металла разной концентрации. Схема концентрационного ГЭ:



Если $\text{C}_1(\text{Me}^{Z+}) < \text{C}_2(\text{Me}^{Z+})$, то, согласно уравнению Нернста, $\varphi_1 < \varphi_2$ и электрод 1 будет анодом, а электрод 2 – катодом. Электродные процессы:

анодный: $\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{Z+}$

катодный: $\text{Me}^{Z+} + z\bar{e} \rightarrow \text{Me}$

$$E_{\text{ГЭ}} = \varphi_p(\text{Me}) = \varphi_k - \varphi_a = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_k(\text{Me}^{Z+})}{C_a(\text{Me}^{Z+})}.$$

Концентрационный ГЭ работает до тех пор, пока концентрации металлов у катода и анода не сравняются.

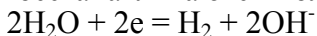
Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и электролита.

Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**, он заряжен отрицательно. Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**, он заряжен положительно.

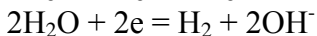
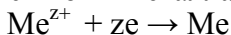
При электролизе водных растворов протекают процессы, связанные с электролизом воды, т.е. растворителя.

Возможные процессы **на катоде**:

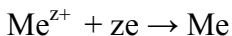
1) Если металл находится в ряду напряжений от Li до Al, то восстанавливаются молекулы воды



2) Если металл находится от Al до H_2 , то восстанавливаются ионы металла вместе с молекулами воды :



3) Если металл находится от Cu до Au, то восстанавливаются только Me^{Z+} .

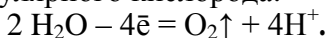


Процессы, протекающие **на аноде**:

1) Если анионы в растворе образованы от бескислородной кислоты, то они легко окисляются, например:



2) Если анионы образованы от кислородсодержащей кислоты, то окисляются молекулы воды с образованием молекулярного кислорода:



3) На аноде возможны процессы окисления материала анода: $\text{Me} - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$.

Количественная характеристика процесса электролиза определяется законами, установленными Фарадеем: масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F,$$

где m – масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

t – время, с;

n – количество электронов, участвующих в электродном процессе;

F – постоянная Фарадея, 96 500 Кл / моль, т.е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

Для газообразных веществ, выделяющихся при электролизе, формулу используют в виде:

$$V = V^0 It / n F,$$

где V – объем газа, выделяющегося на электроде;

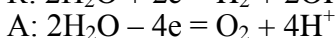
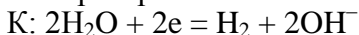
V^0 – объем 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (22,4 л/моль).

Решение типовых задач

Пример 1. Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертным анодом.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы $\text{Na}^+ + e = \text{Na}^\circ$ ($-2,71$ В) значительно отрицательнее потенциала водородного электрода в нейтральной водной среде ($-0,41$ В). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, а ионы Na^+ , приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающей к нему части раствора (катодное пространство).

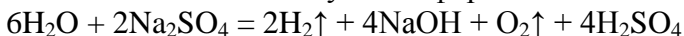
На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$, поскольку отвечающий этой системе стандартный электродный потенциал ($1,23$ В) значительно ниже, чем стандартный электродный потенциал ($2,01$ В), характеризующий систему $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$. Ионы SO_4^{2-} , движущиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в анодном пространстве.



Умножая уравнение катодного процесса на два и складывая его с уравнением анодного процесса, получаем суммарное уравнение процесса электролиза:



Приняв во внимание, что одновременно происходит накопление ионов Na^+ в катодном пространстве и ионов SO_4^{2-} в анодном пространстве, суммарное уравнение процесса можно записать в следующей форме:



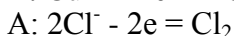
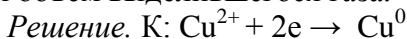
Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуется гидроксид натрия в катодном пространстве и серная кислота в анодном пространстве.

Пример 2. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

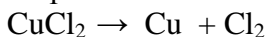
Решение. Решим уравнение Фарадея относительно эквивалентной массы металла и подставим в него данные задачи ($m = 2,77$ г; $I = 2,5$ А; $t = 30$ мин = 1800 с):

$$M_{\text{Э}} = mF / (It) = 2,77 \cdot 96500 / (2,5 \cdot 1800) = 59,4 \text{ г / моль.}$$

Пример 3. Ток силой 6 А пропускали через водный раствор хлорида меди в течение 1,5 часа. Написать уравнение электролиза и вычислить массу выделившегося металла и объем выделившегося газа.



Общее уравнение электролиза: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cl}_2$



Массу выделившейся меди находим из уравнения закона Фарадея, имея в виду, что 1,5 часа = 5400 с.

$$m(\text{Cu}) = MIt / nF = 64 \cdot 6 \cdot 5400 / 2 \cdot 96\,500 = 10,74 \text{ г.}$$

При вычислении объема выделившегося газа представим уравнение закона Фарадея в следующей форме:

$$V = V_{\text{Э}} It / F,$$

где $V_{\text{Э}}$ – эквивалентный объем газа, моль/л, $V_{\text{Э}}$ хлора равен $22,4/2 = 11,2$ моль/л.

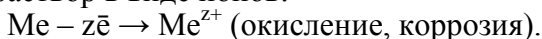
$$V(\text{Cl}_2) = 11,2 \cdot 6 \cdot 5400 / 96\,500 = 3,76 \text{ л.}$$

Электрохимическая коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в среде электролита, обусловленный возникновением внутри системы электрического тока.

Причинами электрохимической коррозии являются: энергетическая неоднородность металлов и наличие на их поверхности катодных и анодных участков, т.е. образование коррозионных микрогальванических элементов. При этом, как и в ГЭ, $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$. Условием протекания электрохимической коррозии является наличие двух сопряженных

процессов:

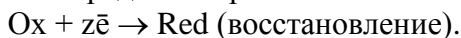
а) анодного – переход металла с анодных участков поверхности в раствор в виде ионов:



Эквивалентное количество электронов остается в металле и переходит к катодным участкам поверхности; потенциал анодного процесса определяется стандартными электродным потенциалом корродирующего металла:

$$\varphi_a = \varphi^{\circ}(\text{Me});$$

б) катодного – связывание электронов, образующихся в анодном процессе, каким-либо веществом – окислителем (Ох), находящимся в среде электролита:

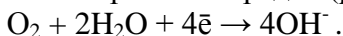
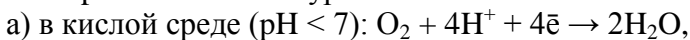


Процесс связывания электронов называется деполяризацией, а вещества-окислители – деполяризаторами. Деполяризация протекает на катодных участках поверхности. Потенциал катодного процесса определяется потенциалом окислителя (деполяризатора):

$$\varphi_k = \varphi(\text{Ox}).$$

Механизм коррозии. В воде и растворах, соприкасающихся с воздухом, основными деполяризаторами являются O_2 , ионы H^+ и вода. Деполяризатор определяет вид коррозии и катодного процесса. Различают следующие виды коррозии:

А. Коррозия с кислородной деполяризацией – это коррозия с участием кислорода. Катодный процесс в зависимости от pH описывается уравнениями:



Потенциал катодного процесса определяется потенциалом кислородного электрода: $\varphi_k = \varphi(\text{O}_2)$.

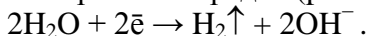
Схема коррозионного ГЭ: $\text{Me} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{pH}, \text{Ox} : \text{O}_2 \mid \text{Me}$.

Б. Коррозия с водородной деполяризацией сопровождается выделением водорода на катодных участках.

Катодный процесс описывается уравнениями:

а) в кислой среде ($\text{pH} < 7$): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

б) в щелочной и нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$):



Потенциал катодного процесса определяется потенциалом водородного электрода: $\varphi_{\text{к}} = \varphi(\text{H}_2)$.

Схема коррозионного ГЭ:



Электрохимическая коррозия возможна при условии, что электроны с анодных участков постоянно перетекают на катодные, а затем удаляются с них окислителем. Следовательно, термодинамическое условие протекания коррозии $\varphi_{\text{а}} < \varphi_{\text{к}}$ или $\varphi(\text{Me}) < \varphi(\text{Ox})$.

В присутствии кислорода возможны следующие виды коррозии:

А. Если $\varphi^\circ(\text{Me}) > \varphi(\text{O}_2)$ – коррозия металла невозможна.

Б. Если $\varphi(\text{H}_2) < \varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi^\circ(\text{O}_2)$, возможна коррозия металла с кислородной деполяризацией.

В. Если $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$, возможна коррозия со смешанной кислородной и водородной деполяризацией, которая описывается вышеприведенными уравнениями.

Если кислород в системе отсутствует и нет других окислителей, то возможна коррозия с водородной деполяризацией при условии $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$.

Задания для выполнения контрольной работы

165. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов.

166. Почему в железной бочке можно хранить концентрированную и нельзя хранить разбавленную серную кислоту? Почему никель устойчив в щелочных растворах?

167. К какому типу покрытий относится олово на стали и на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженых стали и меди в кислой среде? Напишите уравнения катодных и анодных процессов.

168. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

169. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите с кислой средой. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

170. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при катодной защите стальных труб.

171. Вычислите потенциал никелевого электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,12 г нитрата никеля $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}$.

172. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных цинкового и серебряного электродов, если $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, а $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ В}$. Напишите схему гальванического элемента и реакции на электродах.

173. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и цинкового электродов. Составьте схему гальванического элемента и уравнения реакций, протекающих на электродах, если известно, что $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$.

174. Составьте схему свинцово-цинкового гальванического элемента, напишите реакции на электродах, рассчитайте ЭДС, если $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В}$, а концентрации $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05 \text{ моль/л}$.

175. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$).

176. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает реакция $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, рассчитайте ЭДС, если $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$ ($\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$).

177. Рассчитайте электродвижущую силу Fe-Pb гальванического элемента, если концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равны 0,1 М.

178. Имеется Ni-Co гальванический элемент, концентрация электролита Co^{2+} равна 1 М. Рассчитайте концентрацию Ni^{2+} в условиях, когда потенциал никеля равен нормальному электродному потенциалу кобальта ($\varphi^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$).

179. Электродвижущая сила Cu-Zn гальванического элемента равна 1,04 В. Рассчитайте концентрацию ионов меди в медном электролите. Концентрация цинкового электролита 0,1 М. $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$.

180. Рассчитайте потенциал никелевого электрода, погруженного в 400 мл раствора, содержащего 0,24 г нитрата никеля; ($\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$).

181. Рассчитайте концентрацию раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, если ЭДС Ni-Co гальванического элемента равна 0. Концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ составляет 0,1 М ($\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276 \text{ В}$).

182. При работе гальванического элемента на электродах протекают процессы: $\text{Zn}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^0$. Составьте схему гальванического элемента и рассчитайте ЭДС, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05 \text{ М}$, а $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01 \text{ М}$ ($\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$).

183. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ($\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$).

184. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, погруженного в 120 мл раствора, содержащего 0,1 г AlCl_3 ; ($\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$).

185. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекают процессы $\text{Cu}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0,001 \text{ моль/л}$.

186. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и медного электродов, если $[\text{CuSO}_4] = 0,001 \text{ М}$. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

187. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах гальванического элемента:

$\text{Pb} | 0,001 \text{ М } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 || 1 \text{ М } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{РЬ}$;
 $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ В}$. Рассчитайте ЭДС.

188. Вычислите потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,2 г ZnSO_4 . ($\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$).

189. Вычислите ЭДС медно-таллиевого гальванического элемента в стандартных условиях, если $\varphi^0_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,005 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$.

190. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,05М раствор NiSO_4 , и медным электродом, погруженным в 0,02М раствор CuSO_4 ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ В}$).

191. Вычислите потенциал магниевое электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,16 г MgSO_4 ; $\varphi^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ В}$.

192. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом - катодом. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

193. Вычислите ЭДС гальванического элемента, со-

стоящего из кадмиевого и серебряного электродов, если $[Cd^{2+}] = [Ag^+] = 0,001M$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

194. Что является восстановителем, а что окислителем в гальваническом элементе, состоящем из меди, погруженной в раствор $CuSO_4$, и серебра, погруженного в раствор $AgNO_3$. Составьте схему этого элемента, уравнения процессов, протекающих на электродах. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если $[Cu^{2+}] = [Ag^+] = 1 M$ ($\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$, $\varphi^0_{Ag^+/Ag} = 0,80 V$).

195. Вычислите ЭДС магний-никелевого гальванического элемента, если $[Mg^{2+}] = [Ni^{2+}] = 1 M$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Изменится ли величина ЭДС, если $[Mg^{2+}]$ и $[Ni^{2+}]$ понизить до $0,01 M$. Ответ мотивируйте.

196. Составьте уравнения процессов, протекающих на электродах цинк-кадмиевого гальванического элемента, $[Zn^{2+}] = [Cd^{2+}] = 0,01 M$ ($\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 V$, $\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40 V$).

197. Вычислите ЭДС гальванического элемента, составленного из никелевого электрода, погруженного в раствор $NiSO_4$, в котором $[Ni^{2+}] = 0,01 M$, и серебряного, погруженного в раствор электролита с концентрацией $[Ag^+] = 2 M$; ($\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23 V$, $\varphi^0_{Ag^+/Ag} = 0,80 V$).

198. Вычислите ЭДС кадмий-ртутного гальванического элемента, если $[Cd^{2+}] = 1 M$; $[Hg^{2+}] = 0,01 M$; ($\varphi^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,85 V$, $\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,40 V$).

199. Вычислите электродный потенциал меди, погруженной в раствор $CuSO_4$ с концентрацией $[Cu^{2+}] = 0,01M$; ($\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 V$).

200. Вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором $[Zn^{2+}] = 1 M$; $[Ni^{2+}] = 0,1 M$; ($\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23 V$, $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 V$).

201. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, со-

ставленного из железной и свинцовой пластинок, опущенных в 0,1 М растворы их азотнокислых солей. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. ($\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$).

202. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного и кобальтового электродов, если $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ М}$, а $[\text{Co}^{2+}] = 0,001 \text{ М}$ ($\varphi^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}$).

203. Какие процессы идут на катоде и аноде, если подвергнуть электролизу водные растворы следующих солей: а) LiBr; б) K_3PO_4 ; в) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; г) FeBr_3 ; д) K_2CO_3 ; е) CoCl_2 ; ж) KMnO_4 ; з) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; и) NiSO_4 ; к) ZnCl_2 ; л) KNO_3 .

204. Какие процессы протекают у катода и анода при электролизе раствора CuSO_4 : а) на угольном аноде; б) на медном аноде.

205. Почему щелочные металлы нельзя получить электролизом водных растворов их солей? Ответ обосновать. Как получить щелочные металлы в свободном состоянии?

206. Составьте электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора NiCl_2 : а) на угольном аноде; б) на никелевом аноде.

207. При электролизе какого раствора на аноде выделяется кислород: а) нитрата свинца; б) хлорида магния; в) иодида калия; г) сульфата натрия?

208. При электролизе какого раствора на аноде выделяется только водород: а) нитрат висмута; б) нитрат кобальта; в) нитрат железа; г) нитрат кальция.

209. Составьте схемы электролиза водных растворов NaCl и NiSO_4 (на угольном аноде). Какие объемы хлора и кислорода выделятся на аноде, если электролиз вести 30 мин при силе тока 5 А?

210. Определите эквивалентную массу и название двухвалентного металла, зная, что при пропускании через раствор его соли тока силой в 5 А в течение 30 мин выделилось 2,96 г металла.

211. Определите эквивалентную массу и название двухвалентного металла, если для выделения 1 г этого металла из раствора его соли потребовалось затратить 2966,36 Кл.

212. Составьте схему электролиза водного раствора сульфата кадмия при угольном аноде. Сколько граммов кадмия выделится на катоде, если на аноде образуется 1,12 л кислорода при н.у.

213. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора ZnSO_4 (анод угольный)? Какой объем кислорода (при н.у.) образуется на аноде, если на катоде выделится 0,65 г цинка?

214. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора AgNO_3 при серебряном аноде? Как изменится масса анода, если через раствор пропустить ток силой 2 А в течение 5 ч?

215. Составьте схемы электролиза водного раствора соли CuCl_2 (анод угольный). Какие продукты и в каком количестве выделятся на электродах, если электролиз вести 2 ч при силе тока 5 А (количество газа рассчитать в объемных единицах при н.у.).

216. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора сульфата никеля (электроды никелевые)? Как изменится масса анода, если через этот раствор пропустить ток силой 3 А в течение 2 ч?

217. Сколько электричества нужно пропустить через раствор, чтобы получить 1 т NaOH при электролизе раствора NaCl ?

218. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течении 3 часов. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Каков объем газов при нормальных условиях выделится на катоде и аноде?

219. Определите силу тока, необходимую для процесса электролиза расплава хлорида свинца в течение 10 часов, чтобы получить 0,5 кг свинца.

220. При электролизе водного раствора хлорида цинка на аноде выделился хлор объемом 26,88 л. Определите массу выделившегося цинка.

221. При электролизе водного раствора сульфата никеля (II) на катоде получили никель массой 177 г. Какой объем кислорода выделится при этом на аноде?

222. Через раствор сульфата цинка пропускали ток в течение 30 мин. При этом выделилось 0,25 г цинка. Вычислите количество электричества. Составьте схему электролиза.

223. Составьте уравнения реакций электролиза водных растворов следующих веществ: а) AlCl_3 ; б) K_3PO_4 ; в) $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$; г) Na_2S д) AgNO_3 . Электролиз ведется с инертными электродами.

224. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе растворов: а) хлорида никеля с никелевым анодом; б) сульфата натрия с цинковым анодом; в) гидроксида калия с графитовыми электродами; г) сульфата железа (II) с графитовыми электродами.

Тема 4. Поверхностные явления

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Физическая и химическая адсорбция. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Адсорбция на границе раздела фаз: жидкость-газ и жидкость-жидкость. Уравнение Гиббса. Адсорбция на границе твердое тело-газ и твердое тело-раствор. Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Молекулярная и ионообменная адсорбция. Иониты.

Хроматография, виды, механизм. Хроматографический адсорбционный анализ. Применение хроматографии.

Вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсирован-

ностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин «поверхностная энергия» обычно используется применительно к границе раздела фаз газ – твердое тело. Для границы раздела жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело применяют термин «межфазная энергия». Для границы раздела фаз жидкость – газ (пар) обычно используют термин «удельная (на 1 м²) поверхностная энергия», называемая поверхностным натяжением, которое равно работе образования единицы площади раздела фаз (Дж/м²). Обычно под *поверхностной энергией* понимается энергия Гиббса образования поверхности ΔG . Она равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S : $\Delta G = \sigma \cdot S$.

Удельная поверхностная энергия определяется природой вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия.

Вследствие наличия поверхностной энергии на границе раздела фаз происходит накопление тех или иных частиц. Изменение концентрации вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией. *Адсорбция* – это разновидность сорбции, т.е. поглощение одного вещества другими веществами. Если вещество поглощается всем объемом другого, то происходит абсорбция, если вещество концентрируется на поверхности раздела фаз, то имеет место адсорбция. Вещество, способное поглощать, адсорбировать другое, называется *адсорбентом*, вещество, которое может адсорбироваться – *адсорбтивом*, а адсорбированное вещество *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

По природе сил взаимодействия адсорбента с адсорбтивом различают адсорбцию физическую и химическую. Физическая адсорбция вызывается силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Теплота физической адсорбции составляет 8,3-25,1 кДж/моль. Про-

цесс физической адсорбции протекает быстро, так как не требует активации молекул.

Химическая адсорбция осуществляется за счет химических сил межмолекулярного взаимодействия и называется хемосорбцией. Хемосорбция сопровождается взаимодействием адсорбента и адсорбтива и является практически необратимым процессом. Тепловой эффект хемосорбции сопоставим с тепловым эффектом химических реакций и достигает 500 КДж/моль. Примером хемосорбции является адсорбция кислорода поверхностью активированного угля. При нагревании системы поверхности удаляется не O_2 , а CO .

Величину адсорбции (Γ) выражают количеством вещества-адсорбата (n) на единицу поверхности адсорбента (S) или массы адсорбента (m). Вычисляют по формулам

$$\Gamma = \frac{n}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{n}{m}.$$

Адсорбция может происходить на границе раздела: жидкость – газ; жидкость – жидкость; твердое тело – газ; твердое тело – раствор. Зависимость величины адсорбции от концентрации раствора устанавливает уравнение изотермы Гиббса, которое универсально с точки зрения термодинамики и применимо к границам раздела любых фаз:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\delta}{dC},$$

где Γ – величина адсорбции, моль/кг или моль/м²;

C – концентрация раствора, моль/л;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

$d\delta/dC$ – мера поверхностной активности адсорбтива, (Дж·л)/(м·моль). Знак производной $d\delta/dC$ указывает на характер зависимости.

Адсорбция на границе твердое тело–раствор имеет сложный характер из-за физической неоднородности поверхности твердых тел. В процессе адсорбции участвует не

только внешняя, но и внутренняя поверхность адсорбента. Кроме того, адсорбция из растворов на твердом адсорбенте осложняется наличием третьего компонента – среды, молекулы которой могут также адсорбироваться на его поверхности.

Адсорбцию растворов средних концентраций и газов средних давлений на твердой поверхности описывает эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Применительно к адсорбции растворов на твердом адсорбенте уравнение Фрейндлиха имеет вид

$$\Gamma = K \cdot C^{1/a},$$

где K – константа, при $C = 1$ моль/л $K = \Gamma$;

$1/a$ – константа (адсорбционный показатель), зависит от природы адсорбента и температуры. $1/a = 0,1-1$.

Более универсальной является теория межмолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра выведено на основании теоретических предположений и справедливо для широкого интервала концентрации и разных границ раздела фаз (жидкость – газ; жидкость – жидкость; твёрдое – газ; твёрдое – жидкость). Изотерма адсорбции Ленгмюра выражается уравнением

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{C}{C + B},$$

где Γ – величина адсорбции, моль/кг;

Γ_{max} – величина предельной адсорбции, моль/кг;

C – концентрация раствора, моль/кг;

B – константа равновесия адсорбции.

Величина константы B зависит от природы адсорбента и адсорбтива. При низких концентрациях адсорбция растёт линейно с увеличением концентрации. При высоких концентрациях ($C \gg B$) значением B в знаменателе можно пренебречь, тогда $\Gamma = \Gamma_{max}$. Это означает, что с увеличением концентрации адсорбция достигает предельного значения (Γ_{max}).

На способности избирательного и последовательного поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается **хроматография** – метод разделения и анализа многокомпонентных смесей.

Разделение веществ основано на различном распределении их между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюентом). Неподвижной фазой является сорбент с развитой поверхностью, а подвижной – поток газа или жидкости, который фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль сорбента.

По механизму разделения компонентов различают хроматографию адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную.

В зависимости от агрегатного состояния элюэнта (подвижной фазы) различают газовую и жидкостную хроматографию. По способу разделения различают хроматографию колоночную, капиллярную, тонкослойную, бумажную.

В зависимости от ввода пробы и способа перемещения хроматографических зон по слою сорбента различают хроматографию проявительную (или элюентную), фронтальную и вытеснительную.

Наиболее часто применяется **проявительная** хроматография. В этом варианте хроматографии анализируемую смесь периодически вводят в поток подвижной фазы. В колонке смесь разделяется на отдельные компоненты, образуя слои (или зоны).

Во фронтальном варианте разделяемую смесь непрерывно подают в колонку, часто вместе с подвижной фазой. В этом случае в чистом виде получают только один наименее сорбируемый компонент. Остальные зоны содержат два и большее число компонентов смеси. Полное разделение смеси на отдельные компоненты происходит при многократном повторении хроматографирования.

В **вытеснительном** варианте хроматографии в колон-

ку после подачи разделяемой смеси вводят специальное вещество (вытеснитель), которое адсорбируется лучше любого из компонентов смеси. Разделяемые вещества при этом образуют отдельные зоны.

Молекулярно-адсорбционная хроматография заключается в адсорбции компонентов смеси на поверхности адсорбента. Адсорбция проходит в соответствии с теорией Ленгмюра. Согласно этой теории, на поверхности твердых тел имеются «активные центры», обладающие способностью притягивать молекулы адсорбтива (газа, жидкости, растворенных веществ). Вследствие этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный адсорбционный слой. Процесс адсорбции продолжается до момента установления равновесия адсорбция \leftrightarrow десорбция.

В качестве адсорбентов используют многие твердые вещества: активированный уголь, оксид алюминия, силикагель, кремниевую кислоту, сахарозу, крахмал, различные полимеры.

Адсорбционную хроматографию проводят в хроматографической колонке (трубка, заполненная адсорбентом). При пропускании через колонку разделяемой смеси ее компоненты адсорбируются в порядке убывания их сродства к адсорбенту.

Вследствие различной сорбционной способности компоненты разделяемой смеси распределяются в адсорбенте слоями, образуя отдельные зоны. При продолжительном пропускании элюэнта через колонку компоненты выходят с потоком элюэнта в определенной последовательности: первым – компонент с минимальным сродством к адсорбенту, последним – с наибольшим.

Если адсорбируемые вещества окрашены, то в хроматографической колонке образуется несколько окрашенных зон, получается хроматограмма. По характеру хроматограммы можно судить о составе анализируемой смеси. Если адсорбируемые вещества бесцветны, то их можно обнаружить, пропустив через колонку специальный реактив, образующий с этими веществами окрашенные продукты реакции. Такой процесс называют «проявлением» хрома-

тограммы, а используемый реактив – проявителем.

Распределительная хроматография основана на распределении компонентов смеси между двумя жидкими фазами, не смешивающимися друг с другом, – неподвижной и подвижной. Неподвижная фаза находится в порах адсорбента носителя, помещенного в колонку. Для разделения анализируемой смеси ее вводят в колонку, в которой компоненты перемещаются с помощью подвижной фазы. При этом происходит перераспределение компонентов смеси между двумя фазами в соответствии с коэффициентом распределения, который вычисляется по формуле

$$K = \frac{C_{н.ф.}}{C_{п.ф.}},$$

где $C_{п.ф.}$ – концентрация компонента в подвижной фазе, моль/л;

$C_{н.ф.}$ – концентрация компонента в неподвижной фазе, моль/л.

Ионообменная хроматография – это жидкостная хроматография, основанная на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионами сорбента.

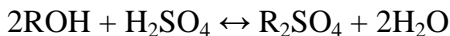
Сорбенты, применяемые в ионообменной хроматографии, называют ионитами. Иониты – полимерные вещества, содержащие ионогенные группы, способные к обмену ионов при контакте с растворами электролитов. Большинство ионитов – твердые нерастворимые полиэлектролиты аморфной или кристаллической структуры. Их основу составляет молекулярный каркас (матрица), на котором закреплены ионогенные группы.

По знаку заряда подвижных ионов различают катиониты (органические кислоты), аниониты (основания) и амфотерные иониты (амфолиты).

Катионы обычно содержат в своих молекулах группы: $-H$, $-SO_3H$, $-COOH$; аниониты: $(-NH_2)$, $(=NH)$. Ионообменный процесс на катионите происходит по схеме:



Ионообменный процесс на анионите протекает по схеме:



Для разделения катионов используют катиониты и в качестве элюента – растворы кислот. Анионы разделяют с помощью анионитов, а в качестве элюента используют растворы щелочей. Реакция обмена ионов обратима, что позволяет регенерировать иониты.

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образующихся при взаимодействии компонентов анализируемой смеси с реагентом-осадителем. При этом анализируемая смесь находится в подвижной фазе, а осадитель – в неподвижной. В качестве сорбентов используют силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, крахмал, уголь, иониты, а в качестве подвижной фазы – чистый растворитель или растворы, в которых растворимость осадков разного состава различна. Для разделения смеси требуется многократное повторение процессов образования и растворения осадков.

Осадочная хроматография применяется для анализа неорганических и органических веществ, образующих с осадителем и элюентом осадки различной растворимости.

Задания для выполнения контрольной работы

225. Особенность поведения веществ на границе раздела фаз.

226. Что такое адсорбция? Виды адсорбции. Факторы, влияющие на процессы адсорбции.

227. Уравнение Гиббса, его анализ.

228. Изотерма адсорбции, типы изотерм адсорбции.

229. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), особенности строения молекул. Примеры применения ПАВ.

230. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Области применения адсорбции.

- 231. Понятие об ионообменной адсорбции.
- 232. Значение сорбционных процессов в биологических системах.
- 233. Сущность методов хроматографии, их классификация.
- 234. Молекулярно-адсорбционная хроматография.
- 235. Сущность распределительной хроматографии.
- 236. Ионообменная хроматография.
- 237. Сущность осадительной хроматографии.
- 238. Методика разделения смеси ионов.
- 239. Жесткость воды, её устранение ионообменной хроматографией.
- 240. Практическое значение хроматографии.

Тема 5. Коллоидная химия

Классификация дисперсных систем. Дисперсионная среда и дисперсная фаза. Оптические, кинетические, электрические свойства коллоидных систем. Теория мицеллообразования. Способы получения дисперсных систем (диспергирование, коагуляция).

Виды устойчивости коллоидных систем. Разрушение коллоидных систем. Коагуляция. Правило Шульце-Гарди. Порог коагуляции. Коллоидная защита, ее роль в биологических системах.

Специфические особенности растворов ВМС, их классификация. Сходство ВМС с истинными растворами и коллоидными системами. Растворение ВМС, набухание. Вязкость растворов ВМС. Изoeлектрическая точка белка. Устойчивость растворов ВМС. Высаливание. Коацервация.

Предметом изучения коллоидной химии являются **высокодисперсные микрогетерогенные системы**, состоящие из дисперсной фазы, равномерно распределенной в твердой, жидкой или газообразной дисперсионной среде. Дисперсная фаза обладает высокой дисперсностью, и чем мельче частицы, тем выше степень дисперсности. **Степень**

дисперсности – это величина, обратная размеру (диаметру) дисперсной частицы. Она определяется по формуле:

$$D = 1/a,$$

где D – степень дисперсности, м^{-1} ;

a – диаметр частицы.

Классификацию дисперсных систем проводят на основании различных признаков: размера частиц, агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды, характеристик взаимодействия частиц.

По **степени дисперсности** системы подразделяют на три типа:

1. Молекулярные или ионные растворы: $a < 10^{-9}$ м.

Частицы этих систем представляют собой молекулы или ионы, а сами системы являются истинными растворами, обладающими и кинетической, и термодинамической устойчивостью.

2. Коллоидные системы: $a = 10^{-7} - 10^{-9}$ м.

Это системы с хорошо развитой поверхностью раздела между фазами. Их частицы не оседают под действием силы тяжести, проходят через бумажные фильтры, но задерживаются растительными и животными мембранами. Благодаря малому размеру частиц и их непрерывному движению, эти системы кинетически устойчивы. Важной особенностью коллоидных систем является их высокая агрегативная устойчивость, которая проявляется в способности системы сохранять постоянной во времени степень дисперсности. Этот тип устойчивости связан с наличием на поверхности частиц двойного ионного и адсорбционно-сольватного слоев. Первый из них обуславливает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц, а второй препятствует соприкосновению частиц и их слипанию.

Однако, являясь высокодисперсными гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, они обладают избытком поверхностной энергии, что

объясняет их термодинамическую неустойчивость. Коллоидные системы прозрачны, рассеивают свет (опалесцируют).

3. Грубодисперсные системы: $a > 10^{-7}$ м.

Эти системы кинетически неустойчивы, под действием силы тяжести расслаиваются на две фазы. К таким системам относят: а) суспензии – взвеси глины, крахмала, муки, дрожжей в воде, холодное молоко; б) эмульсии – масло в воде, вода в нефти; в) пены – пивная, мыльная, противопожарная; г) дымы; д) пыли – сахарная, мучная, цементная и др.

Таким образом, коллоидные системы, называемые иначе золями, занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубыми дисперсиями.

По **кинетическим свойствам** дисперсной фазы дисперсные системы подразделяют на два класса:

1) свободнодисперсные – системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, суспензии, эмульсии);

2) связанодисперсные – системы, в которых одна из фаз закреплена и не может перемещаться свободно (гели, студни, пены).

По **характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды** коллоидные системы делят на две группы: лиофильные и лиофобные. Леофобными называют коллоидные системы, у которых дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой. К ним относятся золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, золи благородных металлов. Леофильными называют коллоидные системы, в которых дисперсная фаза активно взаимодействует с дисперсионной средой. Леофильные коллоиды образуются при самопроизвольном растворении веществ в соответствующих растворителях. К ним относятся водные

растворы белков, целлюлозы, крахмала, растворы каучуков в жидких углеводородах.

По *агрегатному состоянию* дисперсной фазы и дисперсионной среды можно выделить следующие типы дисперсных систем (табл.).

Таблица

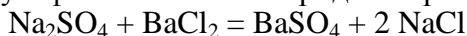
Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Т/Г аэрозоли	Сахарная и мучная пыль, табачный дым, цементная пыль
	Жидкая	Т/Ж эмульсии	Холодное молоко, коллоидные растворы металлов
	Твердая	Т/Т твердые растворы	Сплавы металлов, искусственные драгоценные камни, цветные стекла
Жидкая	Газообразная	Ж/Г аэрозоли	Аэрозоли: туман, облака, бытовая химия
	Жидкая	Ж/Ж эмульсии	Горячее молоко, крема, мази
	Твердая	Ж/Т	Опал, жемчуг и другие минералы
Газ	Жидкая	Г/Ж пены	Муссы для волос, пиво
	Твердая	Г/Т	Пенопласт, пемза, активированный уголь

Строение лиофобных зелей

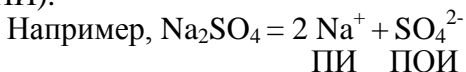
Коллоидные системы, в которых дисперсной фазой является нерастворимое вещество, а дисперсионной средой – жидкость, называют **золями**. Структурной единицей дисперсной фазы является **мицелла**, – частица, состав которой зависит от условий получения золя.

В качестве примера рассмотрим строение коллоидных частиц (мицелл) сульфата бария, полученного в реакции обмена между сульфатом калия и хлоридом бария:



Для получения устойчивого золя необходимо, чтобы один из электролитов (Na_2SO_4 или BaCl_2) присутствовал в избытке в качестве стабилизатора. В этих условиях нерастворимое вещество не выпадает в осадок, а переходит в коллоидное состояние – образуется золь. **Нерастворимое вещество**, образовавшееся в результате реакции, называют **зародышем** или **агрегатом** и обозначают $m \text{BaSO}_4$. Коэффициент m указывает число частиц вещества.

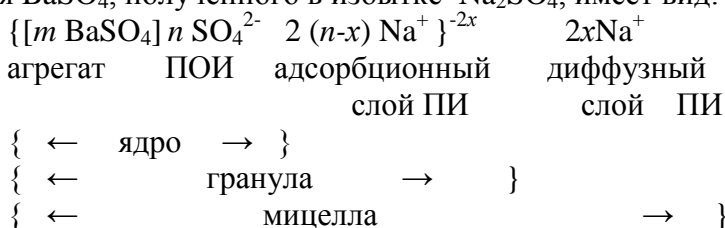
Написав уравнение диссоциации вещества, взятого в избытке, определяют природу **потенциалопределяющих ионов** (ПОИ), которые адсорбируются непосредственно на зародыше согласно правилу Пескова – Фаянса: на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку. Другой ион электролита называют **противоионом** (ПИ).



Потенциалопределяющие ионы, которые адсорбируются на зародыше, обозначаются $n \text{SO}_4^{2-}$. Зародыш с потенциалопределяющими ионами образуют ядро мицеллы. Часть противоионов адсорбируется непосредственно на ядре и составляет адсорбционный слой противоионов, его обозначают $2(n-x) \text{Na}^+$.

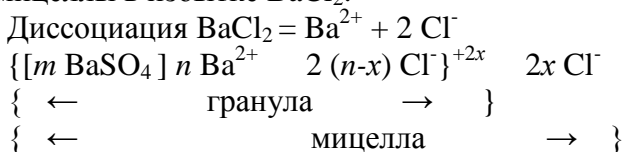
Ядро с адсорбционным слоем противоионов составляет гранулу мицеллы, или коллоидную частицу. Гранула имеет заряд, знак которого определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, в данном случае его обозначают $-2x$.

Заряд гранулы нейтрализуется противоионами диффузного слоя, число которых составит $2xNa^+$. Гранула вместе с диффузным слоем составляет мицеллу золя, которая не имеет заряда. Таким образом, схема строения мицеллы золя $BaSO_4$, полученного в избытке Na_2SO_4 , имеет вид:



Как следует из строения мицеллы $BaSO_4$, на поверхности кристалла $BaSO_4$ образовался двойной электрический слой (ДЭС). Потенциалопределяющие ионы адсорбционного слоя ($n SO_4^{2-}$) образуют первый слой двойного электрического слоя, а все противоионы – его второй слой, ионы которого делятся на плотный адсорбционный слой $2(n-x) Na^+$ и подвижный диффузный слой ($2x Na^+$).

Рассуждая подобным образом, можно записать формулу мицеллы в избытке $BaCl_2$.



Мицеллы зольей электронейтральны. Числа m , n , x изменяются в широких пределах в зависимости от условий получения золя. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя образуют коллоидную частицу, или гранулу. В

отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд.

Основными способами получения дисперсных систем являются диспергирование и конденсация.

Метод диспергирования заключается в тонком измельчении твердых материалов или жидкостей и распределении их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются коллоидно-дисперсные системы.

Механическое диспергирование включает дробление веществ до частиц коллоидных размеров.

Физико-химическое диспергирование (пептизация) – это процесс превращения в коллоидную систему свежеприготовленного осадка с частицами коллоидной степени дисперсности. В этом случае не изменяется степень дисперсности частиц, а происходит только их разъединение. Метод основан на действии электролитов – пептизаторов, способных хорошо адсорбироваться на поверхности частиц и сообщать им заряд. Вследствие приобретенного заряда частицы отталкиваются друг от друга, и коллоидные частицы равномерно распределяются по объему раствора.

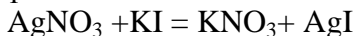
Метод конденсации состоит в укрупнении частиц или агрегации молекул и ионов. Конденсация может быть физической и химической. В том и в другом случае метод конденсации основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную степень дисперсности частиц.

К методам физической конденсации относят метод конденсации испаряющегося вещества при понижении температуры и метод замены растворителя. Последний метод основан на том, что растворитель в истинном растворе заменяется на другой, в котором это вещество не растворяется.

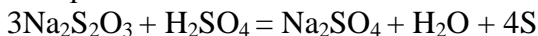
К методам химической конденсации относятся процессы получения золей в ходе химических реакций различных

типов: окисления-восстановления, гидролиза, обмена, разложения.

Например, образование золя йодида серебра:



или золя серы:



В результате протекания подобных реакций в условиях малой концентрации реагирующих веществ вместо ожидаемого осадка образуется золь труднорастворимого вещества.

Коллоидные системы, полученные методом химической конденсации, содержат примеси молекул и ионов электролитов. Для их очистки используют способность мелкопористых пленок (мембран) задерживать частицы дисперсной фазы. Метод основан на разнице размеров частиц и скорости диффузии истинно и коллоидно растворенных веществ через полупроницаемые перегородки и называется *диализом*.

Независимо от механизма образования ДЭС непременным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое потенциалобразующих ионов. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго слоя из ионов противоположного знака. Образование двойного слоя ионов приводит к появлению электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы первого слоя, фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней поверхностный, или *φ -потенциал*. Знак *φ -потенциала* совпадает со знаком заряда ПОИ. Величина *φ -потенциала* пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц. Прямых методов его измерения не имеется.

Второй потенциал, характеризующий двойной слой ионов, называют **электрокинетическим**, или **ζ -потенциалом** (дзета-потенциалом). Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, (гранулой), и окружающей жидкостью. Дзета-потенциал близок по величине потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоя противоионов.

Благодаря наличию дзета-потенциала на границах скольжения частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания препятствуют процессам агрегации. Таким образом, ζ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных золей.

К **молекулярно-кинетическим свойствам** дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос.

Броуновское движение – это непрерывное хаотическое движение частиц дисперсной фазы под действием ударов частиц дисперсионной среды.

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц дисперсной фазы по всему объему системы под влиянием броуновского движения.

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Если к коллоидной системе приложить разность потенциалов, то дисперсная фаза и дисперсионная среда двигаются в разных направлениях. Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называют **электрофорезом**. При электрофорезе происходит направленное перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле постоянного тока к электроду, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц. Противоионы диффузного слоя перемещаются при

этом к противоположному электроду. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину ζ -потенциала.

Перемещение дисперсной фазы через неподвижную мембрану под действием приложенного напряжения называют *электроосмосом*.

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены их гетерогенностью и дисперсностью. На оптические свойства влияют структура, размер и форма частиц дисперсной системы. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается следующими явлениями: преломлением, поглощением, отражением и рассеянием. Преобладание какого-либо из этих явлений зависит в основном от соотношения длины волны света и размера частиц дисперсной фазы.

В грубодисперсных системах размер частиц больше длины волны видимого света, поэтому световые лучи, проходящие через грубодисперсную систему, отражаются и преломляются на границе частиц со средой, обуславливая их мутность.

В истинных растворах светорассеяние ничтожно мало, так как размер частиц дисперсной фазы очень мал и нет препятствий для прохождения лучей.

Наиболее характерным оптическим свойством коллоидных систем является опалесценция (светорассеяние). Коллоидные частицы меньше длины волны света, поэтому рассеяние света обусловлено не отражением от поверхности частиц, а дифракцией. Рассеяние света было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора световым пучком его путь при наблюдении сбоку имеет форму светящегося конуса – **конуса Тиндаля**. Если падающий свет полихроматичен, то при боковом освещении золи имеют синеватую окраску, а в проходящем – красную.

Под **устойчивостью** дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Существует два вида устойчивости дисперсных систем: **седиментационная** (кинетическая) и **агрегативная**. Седиментационная устойчивость позволяет сохранять равномерное распределение частиц в объеме. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность сохранять во времени степень дисперсности. Причиной этого типа устойчивости является наличие одинакового заряда коллоидных частиц.

Обладая большой суммарной площадью поверхности раздела фаз, дисперсные системы имеют избыток свободной поверхностной энергии:

$$G = \sigma S,$$

где σ – поверхностное натяжение;

S – суммарная площадь поверхности раздела фаз.

Вследствие этого коллоидные системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние с меньшим значением G . Это возможно либо за счет уменьшения σ , либо уменьшения S (укрупнения частиц). Процесс объединения частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, сопровождающиеся выпадением осадка труднорастворимого вещества, называют **коагуляцией**.

Коагуляция протекает самопроизвольно, так как ведет к уменьшению суммарной поверхности и, следовательно, к снижению поверхностной энергии. Факторами, вызывающими коагуляцию, могут быть: изменение температуры, действие света, различных излучений, механическое воздействие. Однако наиболее важным фактором является

действие электролитов. Электролиты, добавленные к золям, быстро и резко влияют на величину φ - и ζ -потенциалов, вызывая сжатие ДЭС.

Закономерности влияния электролитов на процессы коагуляции установлены Шульце и Гарди и известны как правило Шульце–Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Минимальная концентрация электролита, при которой данный электролит вызывает коагуляцию, называется **порогом коагуляции**.

$C_K = (C_{ЭК} \cdot V)_{\text{электролита}} / (V_{\text{золя}} + V_{\text{электролита}})$, (моль/л),
где $C_{ЭК}$ – молярная концентрация эквивалентов электролита;

$V_{\text{золя}}$ – объем золя, л;

$V_{\text{электролита}}$ – объем электролита, л.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью**:

$$V_K = 1 / C_K, \text{ (л/моль).}$$

Коагулирующая способность равна объему золя в литрах, скоагулированного одним молем электролита.

Отношение порогов коагуляции для ионов разных зарядов было найдено теоретически Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау и названо **законом шестой степени**. Согласно закону Дерягина–Ландау соотношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов имеет вид:

$$C_K^{\text{I}} : C_K^{\text{II}} : C_K^{\text{III}} = (1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 730 : 11 : 1.$$

Правило Шульце–Гарди на основании опытных данных дает для тех же ионов соотношение 500:25:1.

Таким образом, с увеличением зарядов ионов-коагуляторов порог коагуляции уменьшается, а коагулирующая способность возрастает.

Свойства растворов высокомолекулярных соединений (ВМС)

Эти системы принципиально отличаются от коллоидных систем. **Растворы ВМС** – гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно и по своей природе являются истинными молекулярными растворами. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС – макромолекулы; как и коллоидные частицы, состоят из тысяч атомов. С этим связаны схожесть оптических свойств, малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление.

К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой порядка 10^4 - 10^6 и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, пектины, натуральный каучук, высшие полисахариды) или получаться синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна).

Природные ВМС (биополимеры) характеризуются постоянным значением молекулярной массы (M). В отличие от них синтетические полимеры являются полидисперсными системами, так как состоят из смеси макромолекул, различных по длине и массе. Поэтому молекулярная масса таких полимеров представляет собой среднее значение M .

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Характер раствора зависит от сродства ВМС к растворителю. В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются коллоидные системы.

Истинному растворению полимеров предшествует процесс набухания. Он заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им растворителя.

Растворы ВМС в хорошо растворяющих их веществах агрегативно устойчивы. Нарушить устойчивость этих растворов можно путем ухудшения растворимости – введением электролитов, плохо растворяющих данный полимер. Например, для белков и полисахаридов такими жидкостями являются этанол и ацетон. Под влиянием вышеназванных растворов происходит процесс выделения ВМС в виде новой фазы, называемый **высаливанием**. В основе механизма высаливания лежит процесс дегидратации.

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

Одним из характерных свойств растворов ВМС является их **старение**, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов при стоянии. Старение вызывается действием на цепи полимеров кислорода и примесей. В результате происходит разрушение макромолекул или их агрегация.

В концентрированных растворах ВМС могут возникать ассоциаты, которые затем становятся зародком новой фазы. Выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших частиц называют **коацервацией**, а образующуюся двухфазную систему – **коацерватом**. Коацерват – термодинамически устойчивая неравновесная система, по свойствам сходная с эмульсиями. Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация, но и низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов.

Осмотическое давление растворов ВМС существенно и может быть измерено с достаточной точностью. Такие измерения используются для определения молекулярной массы ВМС.

Уравнение Вант-Гоффа: $\pi = CRT/M$ при высоких концентрациях для определения осмотического давления используют с поправкой Галлера:

$$\pi = CRT/M + \epsilon C^2,$$

где ϵ – константа, характеризующая отклонение от закона Вант-Гоффа. Она зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Растворы ВМС с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул, имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость ВМС возрастает пропорционально асимметрии их молекул. При одинаковой химической структуре молекул вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость зависит также от концентрации полимера и межмолекулярных сил взаимодействия.

Задания для выполнения контрольной работы

241. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?

242. Какие процессы характерны для дисперсных систем?

243. Как связана дисперсность с размером частиц?

244. Что такое удельная поверхность и как она меняется с увеличением дисперсности?

245. Чем объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем?

246. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?

247. Может ли существовать слой этилового спирта в водной среде?

248. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?

249. Какими методами получают коллоидные системы?

250. Какими методами коллоидные системы очищают от примесей электролитов?

251. Каково строение мицеллы, как ведет себя мицелла в электрическом поле?

252. Что такое коагуляция и какие факторы ее вызывают?

253. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием, и как коагулирующая способность связана с зарядом иона?

254. Как изменяются поверхностные и электрокинетические потенциалы при концентрационной и нейтрализационной коагуляции?

255. Какое состояние золя называют изоэлектрическим?

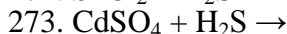
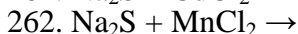
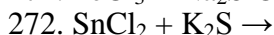
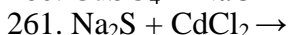
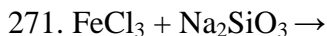
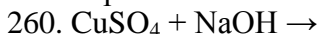
256. В чем отличие оптических свойств коллоидных растворов от грубодисперсных и истинных растворов?

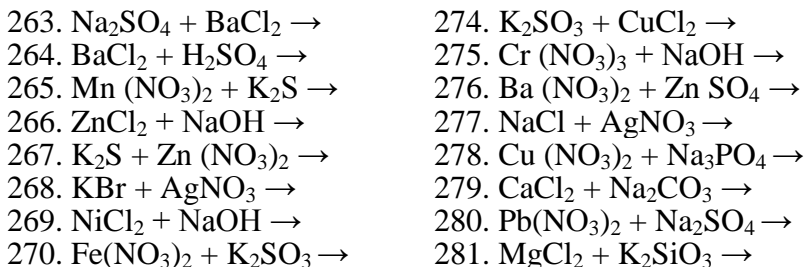
257. В чем заключается практическое значение коагуляции?

258. Сформулируйте правило, которое применяют при определении потенциалобразующих ионов.

259. Объясните, какое значение имеет процесс пептизации, и какие вещества могут быть пептизаторами.

В заданиях 260-281 напишите строение мицеллы золя, образованного в результате взаимодействия указанных веществ (избытка одного, затем другого вещества). Назовите составляющие компоненты мицеллы, а также условия устойчивости и разрушения полученного золя. Укажите, к какому электроду будут перемещаться гранулы этого золя в электрическом поле.





В заданиях 282-291 напишите формулы мицелл, полученных сливанием равных объемов электролитов указанной ниже концентрации. Приведите названия всех составляющих мицеллы. Укажите место возникновения дзета-потенциала.

Номер задачи	Электролиты, молярная концентрация эквивалента, н	
	I	II
282	0,01 н KCl	0,001 н AgNO ₃
283	0,001 н KI	0,01 н AgNO ₃
284	0,01 н BaCl ₂	0,001 н Na ₂ SO ₄
285	0,001 н Pb(NO ₃) ₂	0,01 н Na ₂ SiO ₃
286	0,03 н MgCl ₂	0,001 н H ₂ SO ₄
287	0,001 н SnSO ₄	0,01 н Na ₂ S
288	0,01 н LiI	0,005 н AgNO ₃
289	0,05 н AgNO ₃	0,001 н LiI
290	0,01 н CaCl ₂	0,0005 н Na ₂ CO ₃
291	0,0004 н Mg(NO ₃) ₂	0,01 н Ba(OH) ₂

292. Пороги коагуляции золя при действии электролитами оказались равными (моль/л): $[\text{NaNO}_3]=250,0$; $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=20,0$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]=0,5$. Определите, какие ионы электролитов являются коагулирующими и как заряжены частицы золя.

293. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н раствора сульфата натрия вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

294. Определите, как расположатся пороги коагуляции в ряду CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 для золя кремниевой кислоты, частицы которого заряжены отрицательно.

295. Золь гидроксида меди получен при сливании 0,1 л 0,05 н раствора NaOH и 0,25 л 0,001 н раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Какой из прибавленных электролитов – KBr, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 – имеет минимальный порог коагуляции?

296. Для коагуляции 0,05 л золя сульфида мышьяка можно добавить один из следующих растворов электролитов: 0,005 л 2 н раствора NaCl; 0,005 л 0,03 н раствора Na_2SO_4 ; 0,004 л 0,0005 н раствора $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Определите, у какого из приведенных электролитов минимальный порог коагуляции.

297. Сформулируйте правило, отражающее влияние электролитов на процесс коагуляции. Укажите, какой из электролитов обладает большей коагулирующей силой – NaCl или Na_2SO_4 для золя, полученного сливанием равных объемов 0,01 н раствора AgNO_3 и 0,001 н раствора NaCl.

298-307. Объясните, что такое изоэлектрическое состояние полиэлектролита в растворе, что такое изоэлектрическая точка белка. Определите знак заряда частицы белка в растворах с указанными в таблице значениями pH и укажите, к какому электроду будут перемещаться молекулы аминокислоты.

Номер задачи	Белок	Изоэлектрическая точка белка	pH раствора
298	Альбумин	4,8	7,0
299	Альбумин	4,8	4,5
300	Желатин	4,7	3
301	Желатин	4,7	5
302	Казеин	4,6	4
303	Глиадин	9,8	7
304	Глобулин	5,4	6
305	Казеин	4,6	5
306	Глобулин	5,4	4
307	Глиадин	9,8	10

308. Назовите сходства и различия коллоидных растворов и растворов ВМС.

309. Сходства и различия процессов коагуляции и высаливания.

310. Понятие об изoeлектрической точке белковых систем (ИЭТ). Ее влияние на процесс коагуляции.

311. Сущность и практическое значение высаливания. Порог высаливания.

312. Понятие о процессе набухания. Стадии набухания, их сущность и внешнее проявление.

313. Понятие об ограниченном и неограниченном набухании. Области их применения.

314. Степень набухания и факторы, влияющие на ее величину.

315. Влияние электролитов на степень набухания. Лиотропные ряды.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные значения термодинамических величин

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/мольК	ΔG^0 , кДж/моль
1	2	3	4
Al (к)	0	28,3	0
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,0	50,9	-1576,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3434,0	239,2	3091,9
BaO (к)	-556,8	70,3	-528,4
BaCO ₃ (к)	-1202,0	112,1	-1138,8
C (алмаз)	1,9	2,4	2,9
C (графит)	0	5,7	0
CO (г)	-110,5	197,4	-137,25
CO ₂ (г)	-393,5	213,6	-394,4
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₃ H ₈ (г)	-103,1	269,3	-23,6
CH ₄ (г)	-74,8	186,2	-50,8
C ₂ H ₆ (г)	-84,7	229,5	-32,9
C ₆ H ₆ (г)	83,2	296,2	129,7
C ₆ H ₇ (ж)	49,0	173,2	124,5
CH ₃ OH (ж)	-238,7	126,7	-166,3
CH ₃ COOH (ж)	-484,9	159,8	-392,46
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,6	160,7	-174,8
Ca (к)	0	41,6	0
CaO (к)	-635,1	39,7	-504,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	83,4	-896,8
CaC ₂ (к)	-62,7	70,3	-67,8
CaCO ₃ (к)	-1206,0	92,9	-1128,0
Cl (г)	0	223	0
Cr(к)	0	33,0	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,0	81,1	-1046,0
C (к)	0	33,3	0
CO (к)	-165,5	42,6	127,2
Fe (к)	0	27,2	0
Fe ₂ O ₃ (к)	-821,32	89,96	-740,99
FeO (к)	-263,68	58,79	-244,35
Fe ₃ O ₄ (к)	-117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)	0	130,6	0
HCl (г)	-92,3	186,7	-95,3

Окончание прил. 1

1	2	3	4
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	-228,61
H ₂ O (ж)	-285,84	70,08	-237,2
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	109,5	-120,4
H ₂ O ₂ (р)	-191,4	142,4	-133,8
He (ж)	0	75,9	0
HgCl ₂ (к)	-228,2	140,02	-180,9
H ₂ S (г)	-21	205,7	-33,8
H ₂ S (р)	-39,75	121,3	-27,9
H ₂ SO ₄ (ж)	-841,2	156,9	-690,3
K (к)	0	64,4	0
KOH (к)	-426,0	-374,5	59,4
KCl (к)	-435,9	82,56	-408,0
KClO ₃ (к)	-391,2	142,97	-289,9
Mg (к)	0	32,6	0
MgO (к)	-601,2	26,9	-569,6
MgCO ₃ (к)	-1113	65,7	-1029,3
MgO ₂ (к)	-521,5	53,1	-466,7
Mn ₃ O ₄ (к)	-1387,6	154,8	-1282,9
N ₂ (г)	0	191,5	0
NO (г)	82,1	220,0	104,2
N ₂ O ₄ (ж)	19,05	209,3	98,0
NH ₃ (г)	-46,19	192,6	-16,71
NH ₄ Cl (к)	-315,4	94,5	-342
Na (к)	0	0	51,45
Na ₂ O (к)	-430,6	71,1	-376
NaOH (к)	-426,6	64,2	-377,0
NaCl (к)	-411,1	72,12	-384,0
NaF (к)	-573,6	51,3	-543,3
O ₂ (г)	0	64,9	0
P (к, бел.)	0	41,1	0
P (к, черн.)	-38,9	22,7	-33,47
P (к, красн.)	-17,6	22,8	-11,9
PCl ₃ (г)	-277,0	311,7	-286,3
PCl ₅ (г)	-369,5	362,0	-324,6
Pb(к)	0	64,9	0
PbO ₂ (к)	-276,6	76,4	-219,0
S (к)	0	31,9	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,4
TiO ₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn(к)	0	41,6	0
ZnO(к)	-349,0	43,6	-318,2

Приложение 2

**Криоскопические и эбуллиоскопические
константы**

Растворитель	K_K , град·кг/моль	$t_{зам}$, °C	$K_э$, град·кг/моль	$t_{кип}$, °C
Анилин	5,87	-5,96	3,22	+184,4
Ацетон	2,40	-94,60	1,48	+56,0
Бензол	5,10	+5,40	2,57	+80,2
Вода	1,85	0	0,52	+100,0
Диоксан	4,63	+11,70	3,27	+100,3
Кислота муравьиная	2,77	+8,40	2,40	+100,8
Кислота уксусная	3,90	+16,50	3,07	+118,5
Пиридин	4,97	-40,00	2,69	+115,8
Сероуглерод	-	-	2,29	+46,30
Хлороформ	4,90	-63,20	3,88	+61,20
Четыреххлористый углерод	2,98	-23,00	5,30	+76,70
Этилацетат	-	-	2,79	+75,50

Примечание:

K_K – криоскопическая константа;

$K_э$ – эбуллиоскопическая константа;

$t_{зам}$ – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{кип}$ – температура кипения чистого растворителя.

**Степень диссоциации кислот, оснований и солей
в водных растворах при 18°C**

Электролит	Формула	Степень диссоциации, %	
		в 1 н растворах	в 0,1 н растворах
Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	91
Бромисто-водородная	HBr	-	90
Иодоводородная	HI	-	90
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	-	31
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	-	26
Фтороводородная	HF	-	15
Уксусная	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Угольная	H ₂ CO ₃	-	0,17
Сероводородная	H ₂ S	-	0,07
Борная	H ₃ BO ₃	-	0,01
Синильная	HCN	-	0,007
Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	89
Гидроксид натрия	NaOH	73	84
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	0,4	1,3
Соли			
Типа Me ⁺ An ⁻	KCl, KNO ₃		86
Типа Me ₂ An ²⁻	K ₂ CO ₃ , Na ₂ S		74
Типа Me ²⁺ A	BaCl ₂		73
Типа Me ₃ An ³⁻	K ₃ PO ₄		65
Типа Me ³⁺ An ³⁻	Cr(NO ₃) ₃ , AlCl ₃		60
Типа Me ²⁺ An ²⁺	CuSO ₄ , ZnSO ₄		40

Примечание. Для сильных электролитов приведены значения кажущейся степени диссоциации.

Приложение 4

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Вещество		K_d
1		2
HN ₃		$2,0 \cdot 10^5$
HNO ₂		$6,9 \cdot 10^{-4}$
HBO ₂		$7,5 \cdot 10^{-10}$
H ₃ BO ₃	I	$7,1 \cdot 10^{-10}$
	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	III	$1,6 \cdot 10^{-14}$
H ₂ B ₄ O ₇	I	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	II	$2,0 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O ₂	I	$2,6 \cdot 10^{-12}$
	II	$\approx 10^{-25}$
H ₂ WO ₄	I	$6,3 \cdot 10^{-3}$
	II	$2,0 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S ₂ O ₄	I	$5,0 \cdot 10^{-1}$
	II	$3,2 \cdot 10^{-3}$
H ₂ S ₂ O ₆	I	$6,3 \cdot 10^{-1}$
	II	$4,0 \cdot 10^{-4}$
H ₄ [Fe(CN) ₆]	III	$5,6 \cdot 10^{-3}$
	IV	$6,0 \cdot 10^{-5}$
H ₅ IO ₆	I	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	II	$4,3 \cdot 10^{-9}$
	III	$1,0 \cdot 10^{-15}$
HIO ₃		$1,7 \cdot 10^{-1}$
H ₂ SiO ₃	I	$2,2 \cdot 10^{-10}$
	II	$1,6 \cdot 10^{-12}$
H ₂ MnO ₄	I	10^{-1}
	II	$7,1 \cdot 10^{-11}$
H ₂ MoO ₄	I	$2,9 \cdot 10^{-3}$
	II	$1,4 \cdot 10^{-4}$
H ₃ AsO ₄	I	$5,6 \cdot 10^{-3}$
	II	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	III	$3,0 \cdot 10^{-12}$
H ₃ AsO ₃		$5,9 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SnO ₃		$4,0 \cdot 10^{-10}$
H ₂ SeO ₃	I	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	II	$3,2 \cdot 10^{-9}$
H ₂ SeO ₄	I	$1 \cdot 10^{-3}$
	II	$1,2 \cdot 10^{-2}$
H ₂ Se	I	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	II	$1,0 \cdot 10^{-11}$

Продолжение прил. 4

1		2
H ₂ SO ₃	I	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	II	$6,2 \cdot 10^{-8}$
H ₂ S	I	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	II	$2,5 \cdot 10^{-18}$
HCN		$5,0 \cdot 10^{-10}$
H ₃ SbO ₄	I	$4,0 \cdot 10^{-5}$
HSbO ₂		$1,0 \cdot 10^{-11}$
H ₂ Te	I	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	II	$6,9 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S ₂ O ₃	I	$2,5 \cdot 10^{-1}$
	II	$1,9 \cdot 10^{-2}$
H ₂ CO ₃	I	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	II	$4,7 \cdot 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	I	$7,1 \cdot 10^{-3}$
	II	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	III	$5,0 \cdot 10^{-13}$
HF		$6,2 \cdot 10^{-4}$
HClO ₂		$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO		$3,0 \cdot 10^{-8}$
HOCN		$2,7 \cdot 10^{-4}$
Al(OH) ₃	III	$1,4 \cdot 10^{-9}$
NH ₄ OH		$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ba(OH) ₂	II	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Ga(OH) ₃	II	$1,6 \cdot 10^{-11}$
	III	$4,0 \cdot 10^{-12}$
Fe(OH) ₂	II	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	II	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	III	$1,4 \cdot 10^{-12}$
Cd(OH) ₂	II	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH) ₂	II	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Co(OH) ₂	II	$4,0 \cdot 10^{-5}$
LiOH		$6,8 \cdot 10^{-1}$
Mg(OH) ₂	II	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Mn(OH) ₂	II	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	II	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Ni(OH) ₂	II	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Pb(OH) ₂	I	$9,6 \cdot 10^{-4}$
	II	$3,0 \cdot 10^{-8}$
AgOH		$5,0 \cdot 10^{-5}$
Se(OH) ₃	III	$7,6 \cdot 10^{-10}$
Sr(OH) ₂	II	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Th(OH) ₄	IV	$2,0 \cdot 10^{-10}$

Окончание прил. 4

1		2
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	III	$1,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	II	$4 \cdot 10^{-5}$
NH_2OH		$8,9 \cdot 10^{-9}$
Лимонная кислота (HOOCCH_2) ₂ $\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$	I	$7,4 \cdot 10^{-4}$
	II	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	III	$4,0 \cdot 10^{-7}$
	IV	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	I	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота CH_3COOH		$1,7 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая кислота HOOCCOOH	I	$5,6 \cdot 10^{-2}$
	II	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Янтарная кислота $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	I	$1,6 \cdot 10^{-5}$

**Растворимость солей, кислот и гидроксидов
(оснований) в воде**

Катио- ны	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba ²⁺	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al ³⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr ²⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe ³⁺	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn ²⁺	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb ²⁺	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu ²⁺	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag ⁺	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg ⁺	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg ²⁺	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Примечание: р – растворимое вещество; н – нерастворимое; м – малорастворимое; «-» – не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Приложение 6

Важнейшие параметры, характеризующие свойства воды

Состояние	Температура, °C					
	0	10	20	30	60	100
<i>Динамическая вязкость (коэффициент динамической вязкости) η, мкП·С</i>						
Жидкость	1792	1308	1003	797,70	466,80	282,10
Пар	9,22	9,46	9,73	10,01	10,94	12,28
<i>Плотность (при 1 атм) ρ, г/см</i>						
Жидкость	0,99987	0,99973	0,99823	0,99567	0,98324	0,95838
Пар	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-6}$	$1,729 \cdot 10^{-5}$	$3,037 \cdot 10^{-5}$	$1,302 \cdot 10^{-4}$	$5,977 \cdot 10^{-4}$
<i>Поверхностное натяжение σ, мН/м</i>						
Жидкость	75,65	74,22	72,74	71,20	66,24	58,92
<i>Температурный коэффициент объемного расширения α, К⁻¹</i>						
Жидкость	$-3,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
Лед	$-1,2 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
<i>Коэффициент сжимаемости β, Па⁻¹</i>						
Жидкость	$51,1 \times 10^{-11}$	-	-	-	$45,5 \cdot 10^{-11}$	-
Лед	12×10^{-11}	-	-	-	-	-
<i>Молярная теплоемкость C_p, Дж/(г·град)</i>						
Жидкость	75,973	75,541	75,342	75,288	75,396	75,955
Пар	33,581	33,653	33,761	33,924	34,662	36,644
<i>$\Delta H_{исп}$, кДж/моль</i>						
Жидкость	45,058	44,632	44,207	43,782	42,488	40,665

Приложение 7

**Коэффициенты активности некоторых электролитов
в растворах (при 298K)**

Концентрация, моль/1000 г H ₂ O	Коэффициенты активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H ₂ SO ₄	CaCl ₂
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Приложение 8

**Коэффициенты активности ионов
в водных растворах (при 298K)**

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

**Электродные потенциалы в водных растворах
при 25°C и при парциальном давлении газов, равном
нормальному атмосферному давлению**

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (φ°), В
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	1,20
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1,50

Фундаментальные постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Молярный объем идеального газа	$V_0 = RT_0/\rho_0$	22,4138 л/моль
Нормальная атмосфера	P	101325 Па
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Фарадея	F	$9,6484 \cdot 10^4$ Кл/моль
Электрическая постоянная	ε_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м ⁻¹
Универсальная газовая постоянная <i>Несистемные единицы</i>	R	8,31441 Дж/(К·моль) 0,82057 л·атм/(град·моль) 1,9872 кал/(К·моль)
Скорость света в вакууме	c	2,997925 м/с

Приложение 11

Важнейшие физические и химические величины

Название	Обозначение	Единица измерения
1	2	3
Адсорбция абсолютная избыточная удельная	A Γ α	моль/см ² моль/г
Активность вещества (молярная) Активности коэффициент молярный	a_e γ	моль/ л -
Время*	τ, t	с
Вязкость динамическая кинематическая	η ν	Па·с м ² /с (Ст)
Давление идеального газа	P	Па
Давление осмотическое	π	Па
Диффузии коэффициент вещества В	D_B	м ² /с
Длина	L, l	м
Длина волны	λ	см, нм
Заряд электрический (количество электричества)	Q, q	Кл
Количество вещества В	$n (B)$	моль
Количество теплоты	Q	Дж
Концентрация молярная вещества В	C_e	моль/л, М
Масса	m	кг, г
Молярная доля растворенного вещества В	x	-
Напряжение гальванического элемента (ЭДС)	ε, E	В
Напряжение электрическое	U	В

Окончание прил. 11

1	2	3
Плотность вещества	ρ	г /см ³
Площадь (поверхность раздела фаз)	s	м ²
Поверхностное натяжение, коэффициент	σ	Дж/м ² , Н/ м
Потенциал химический вещества В электродный	$\mu(\text{В})$ φ	Дж/моль В
Проводимость электрическая удельная молярная вещества В	σ, α $\lambda(\text{В})$	См/м, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ См·см ⁻¹ См ² /(Ом·М)
Работа расширения газа электрическая	W W_e	Дж Дж
Сила тока электрического	I	А
Скорость химической реакции	ν	моль/с
Сопротивление электрическое электрическое удельное	R ρ	Ом Ом·м
Стехиометрический коэффициент вещества В	ν	-
Температура шкала Цельсия шкала Кельвина	t T	°С К
Теплоемкость	C	Дж/К
Энергия внутренняя Гиббса Гельмгольца	E U G A	Дж Дж кДж/моль кДж/моль
Энтальпия	H	кДж/моль
Энтропия	S	Дж/(моль·К)

* Жирным шрифтом выделены основные физические величины.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Номера заданий для контрольной работы.....	5
Тема 1. Основные термодинамические представления.....	7
Тема 2. Учение о растворах.....	18
Тема 3. Электрохимические процессы.....	36
Тема 4. Поверхностные явления.....	53
Тема 5. Коллоидная химия.....	61
Приложения.....	80

Полякова Наталья Павловна
Васильцова Ирина Васильевна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Задания к контрольным работам

Печатаются в авторской редакции

Отпечатано на агрономическом факультете
Новосибирского государственного аграрного университета
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, каб. 333.
Тел. /факс (383)267-36-10. E-mail: agro_dek@ngs.ru

