

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт заочного образования и повышения
квалификации

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методическое пособие и задания для контрольных
работ

для студентов по направлениям подготовки:

27.03.01 – Стандартизация и метрология,

19.03.04 – Технология продукции и организация
общественного питания (квалификация «Бакалавр»)

Новосибирск 2015

«Физическая и коллоидная химия» Методическое пособие и задания для контрольных работ для студентов по направлениям подготовки:

27.03.01 – Стандартизация и метрология,

19.03.04 – Технология продукции и организация общественного питания (квалификация «Бакалавр»)
/Сост: М.С. Чемерис; Новосиб. гос. аграр. ун-т. - 2015.

Рецензент – доцент Н.П. Полякова

Методическое пособие составлено по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия» в соответствии с современными стандартами для высших сельскохозяйственных учебных заведений заочной формы обучения по биолого-технологическим направлениям подготовки..

Утверждены и рекомендованы к изданию методической комиссией Института заочного образования и повышения квалификации (протокол № 7 от 29.09 2015 г.).

©Новосибирский государственный аграрный университет, 2015

© Институт заочного образования и повышения квалификации, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Методическое пособие составлено по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия» в соответствии с современными стандартами и учебной программой для студентов направлений: 19.03.09 – Технология продукции и организация общественного питания, 27.03.01 – Стандартизация и метрология для высших сельскохозяйственных учебных заведений.

Курс физической химии является теоретической базой всех химических дисциплин. Курсы физической и коллоидной химии тесно связаны с химической технологией и играют большую роль в развитии различных отраслей промышленности: пищевой, текстильной, керамической и др.

В подготовке специалистов изучение физической и коллоидной химии имеет большое значение. Достаточно указать на то, что производство многих видов промышленных и продовольственных товаров основано главным образом на применении физико-химических методов и коллоидно-химических процессов.

Сейчас невозможно назвать какую-либо отрасль промышленности, где бы ни использовались коллоидные системы или коллоидно-химические процессы. Почти все пищевые продукты: мука, хлеб, масло, жир, желе, бульон, соусы и пр. — являются дисперсными системами. Парфюмерная промышленность готовит кремы, пасты, пудру, эмульсии, мыло, используя законы коллоидной химии. Коллоидно-химическими являются процессы

измельчения материалов (цемента, красок и др.), цементации, склеивания, дубления кож, крашения тканей.

Курс изучается на основе методов молекулярно-кинетической теории термодинамики. Атомно-молекулярная теория дает возможность разъяснить сущность происходящих физико-химических процессов. Термодинамика устанавливает закономерности энергетического состояния тел и химического равновесия в системах, позволяет производить точные расчеты.

В методическом пособии по каждой теме обращается внимание на важнейшие разделы изучаемой главы курса и приводятся вопросы для самопроверки, а также решения типовых задач для самостоятельного выполнения контрольных работ. На все приведенные вопросы нужно дать полные, исчерпывающие ответы.

Основной формой работы студента-заочника является самостоятельная работа с книгой. Приступая к изучению курса целесообразно вначале ознакомиться с программой. Далее следует перейти к тщательному изучению отдельных тем программы по учебнику, руководствуясь методическими указаниями. В ходе занятия нужно обязательно конспектировать отдельные формулировки и выводы уравнений, графически изображать некоторые зависимости.

После изучения каждой темы необходимо ответить на вопросы для самостоятельной проверки, приведенные в методическом пособии, и решить типовые задачи. Только после этого следует приступать к выполнению контрольной работы. Зачтенные контрольные работы, исправленные в соответствии с замечаниями, предъявляются на экзамене. Вопросы, подобные вопросам для самопроверки, являются

основой экзаменационных билетов. При возникновении затруднений следует обратиться за консультацией (письменной или устной) к преподавателю.

Выполненная контрольная работа должна быть проверена на кафедре химии, после чего студент допускается к собеседованию по этой работе. Только после собеседования можно получить зачет по контрольной работе.

В собеседование включаются вопросы для самопроверки знаний и задачи вашего варианта контрольной работы. Методические указания, вопросы для самопроверки, которые отражают объем требований к знаниям студента, и задания для контрольной работы даны по отдельным разделам программы.

Требования к уровню освоения содержания дисциплины

Государственный образовательный стандарт профессионального образования определяет определенные требования к минимуму содержания и уровню подготовки студентов. Так, в результате изучения «Физической и коллоидной химии» студенты должны:

иметь представления об основных термодинамических и физико-химических закономерностях, физико-химических методах анализа;

знать основные свойства агрегатных состояний вещества, первое и второе начала термодинамики и их применение в химических процессах, способы управления химико-технологическими процессами, основные свойства коллоидных растворов, их молекулярно-кинетические свойства;

уметь рассчитывать параметры газов и газовых смесей, теплофизические и электрохимические характеристики

веществ, применять таблицы стандартных термодинамических величин для расчета тепловых эффектов химических реакций.

Усвоение материала опирается на знания, полученные студентами при изучении математики, физики, неорганической, органической и аналитической химии, и обеспечивает подготовку к изучению дисциплин «Биологическая безопасность пищевых систем», «Общая технология отрасли».

В процессе самостоятельной работы следует пользоваться конспектами лекций по дисциплине и материалами практических занятий, а также индивидуальными консультациями преподавателя по наиболее сложным вопросам курса.

ПОРЯДОК ИЗУЧЕНИЯ КУРСА

При самостоятельном изучении курса физической и коллоидной химии рекомендуется руководствоваться следующими указаниями.

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

2. При рассмотрении формул следует сделать выводы из них, исследовать их преобразования, проанализировать и выяснить, какие величины они связывают и как применяются на практике.

3. Изучая рекомендуемый материал, необходимо выписывать в рабочую тетрадь формулировки законов и

понятий, тщательно составленные химические равенства и выводы математических формул.

4. При решении задач нужно не только подставлять числовые данные в соответствующую формулу, но и производить расчеты для того, чтобы видеть результаты применения теоретических положений к опытным данным. Необходимо помнить, что решение задач является лучшим средством проверки правильности усвоения теоретических положений курса.

5. При работе с учебниками используйте имеющиеся в них таблицы, диаграммы и схемы.

6. Если при изучении материала возникнут затруднения, постарайтесь разрешить их самостоятельно или обратитесь письменно за консультацией на кафедру химии.

7. Учебным планом предусмотрена контрольная работа по разделам курса.

8. После окончания предварительной теоретической подготовки и представления контрольной работы необходимо выполнить на сессии практикум по физической и коллоидной химии затем сдать зачет по всему курсу.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Тема 1.

Общая характеристика агрегатных состояний вещества. Условия перехода из одного агрегатного состояния в другое.

Газовое состояние. Параметры состояния. Газовые законы и их графическое выражение. Уравнение состояния идеального газа Клапейрона-

Менделеева. Универсальная азотная постоянная, ее физический смысл.

Жидкое состояние вещества. Структура жидкости. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение жидкости. Факторы, влияющие на величину поверхностного натяжения.

Вязкость жидкостей и газов. Измерение вязкости и поверхностного натяжения для различных технологических процессов.

Твердое состояние вещества, особенности. Классификация кристаллических решеток.

Плазма – 4-е агрегатное состояние вещества. Использование плазмы в химической технологии.

Тема 2.

Предмет термодинамики, его сущность и значение для изучения химических процессов. Основные термодинамические понятия: система, процесс, функции состояния и функции процесса.

Первый закон термодинамики. Теплоемкость веществ. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Теплоемкость смеси.

Работа расширения газа. Термодинамические свойства газов и газовых смесей.

Термохимия. Тепловой эффект реакции, как мера измерения внутренней энергии (изохорный процесс) и энтальпии (изобарный процесс) в химических системах. Соотношения между ними. Закон Гесса – основной закон термохимии. Вычисление тепловых эффектов реакций по стандартным теплотам образования и сгорания компонентов реакции. Второй закон термодинамики. Энтропия. Свободная энергия системы.

Тема 3

Химическая кинетика – учение о скорости химической реакции, факторах, влияющих на нее, учение о механизме протекания химических реакций. При изучении этого раздела физической химии необходимо ознакомиться с определением скорости химической реакции, понятием константы скорости, ее физическим смыслом. Особое внимание обратите на катализ, значение катализа в промышленности и пищевой технологии, особенности действия катализаторов, влияние того обстоятельства, что присутствие катализатора не влияет на выход вещества в ходе реакции. Рассмотрите теории гетерогенного катализа.

Тема 4

Обратимость химических реакций. Равновесие в гомогенных системах. Константы химического равновесия, выраженные через равновесные концентрации и равновесные парциальные давления. Связь между ними. Зависимость константы равновесия от различных факторов. Принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на выход продукта.

Тема 5

Тема «Растворы неэлектролитов» имеет особое практическое значение, так как без приготовления и использования растворов производство продовольственных товаров, как и вся пищевая технология, немислимы. Растворы следует рассматривать как однофазные многокомпонентные (двухкомпонентные) системы. Важно обратить внимание на существование двух теорий: гидратной теории Д. И. Менделеева и

физической теории растворов, разработанной Вант-Гоффом, Раулем и др. Знакомясь с законами Вант-Гоффа и Рауля, следует понять, как с их помощью можно определять экспериментально молекулярную массу растворенных веществ (осмометрия, криоскопия, эбуллиоскопия). Эти законы справедливы лишь для разбавленных растворов неэлектролитов.

Тема 6

При изучении свойств растворов электролитов следует вспомнить основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса, понять значение изотонического коэффициента. Уяснить отличия сильных и слабых электролитов. Знать, что называется ионным произведением воды, понятие о pH. Как находят степень и константу диссоциации криоскопическим методом. Буферные растворы.

Тема 7

При изучении раздела об электродвижущих силах обратите внимание на природу возникновения электродного потенциала, влияние различных факторов на его величину, значение ряда активности металлов. Следует разобрать формулу Нернста для вычисления электродного потенциала.

Ряд напряжений, его значение. Возникновение ЭДС. Гальванические элементы. Механизм возникновения в них тока. Диффузионный потенциал. Понятие о топливном элементе. Электрохимическая коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии.

Электролиз и законы Фарадея. Выход по току. Практическое применение электролиза.

Тема 8

Адсорбция на поверхности раздела жидкость-жидкость, жидкость-газ. При изучении адсорбции на жидких и твердых поверхностях необходимо понять уравнение Гиббса, изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха и уметь их анализировать. Обратите внимание на вопросы практического использования и значения адсорбции. Хроматографический анализ.

Тема 9

Классификация дисперсных систем. Далее надо изучить классификации дисперсных систем: первую – по размерам частиц дисперсной фазы и дисперсной среды; вторую – по молекулярно-кинетическим свойствам.

Роль их в природе и технике. Получение дисперсных систем. Очистка и концентрирование. Устойчивость. Коагуляция. Строение дисперсных систем.

Грубодисперсные системы: суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли. Факторы устойчивости, условия их образования. Практическое использование грубодисперсных систем.

Усвоить особенности коллоидного состояния вещества: гетерогенность (многофазность), дисперсность и термодинамическая неустойчивость, неравновесность как следствие избытка свободной поверхностной энергии.

Далее при изучении этой темы надо обратить внимание на введенное Песковым понятие «агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем». Для того чтобы придать дисперсным (коллоидам) системам устойчивость, в них обязательно вводят стабилизатор.

Следует разобраться в видах сорбционных процессов, их связи с поверхностным натяжением. Рассмотрите строение коллоидной частицы, обратив внимание на применение правила Пескова – Фаянса. Разберитесь в строении двойного электрического слоя, значении факторах электрического потенциала, величина которого определяет основные электрические свойства: электрокинетические явления, агрегативную устойчивость, характер коагуляции зольей электролитами. Уделите внимание разбору современной теории устойчивости и коагуляции Дерягина–Ландау, анализу влияния внешних факторов, а также природы и характера электролитов на устойчивость зольей и кинетику коагуляции. Необходимо понять механизм защитного действия ВМС, знать примеры защиты и разрушения зольей в пищевой промышленности.

Тема 10

Этот раздел очень важен, так как вопросы, изучаемые в нем, имеют практическое значение для потребительских свойств продовольственных товаров. Большинство свойств полимеров связаны с их структурой, молекулярной массой и способами их получения. Поэтому изучать этот раздел необходимо параллельно с одновременным повторением соответствующих разделов курса органической химии. Обратите особое внимание на вопросы, связанные с набуханием ВМС, факторами и кинетикой набухания. Практика приготовления пищи всегда связана с набуханием первичного сырья: мяса, овощей, мучных продуктов, желатина и т.д.

При изучении свойств гелей и студней обратите внимание на то, что гели образуются из коллоидных и дисперсных систем, а студни – из растворов

полимеров. Ознакомьтесь с факторами, влияющими на образование гелей и студней. Важно разобраться в таких явлениях, как синерезис и тиксотропия, диффузия и периодические реакции в студнях.

Выбор варианта задач для решения

1. Написать на первой странице тетради полностью свою фамилию, имя и отчество, например, Попова Ирина Васильевна.

2. Выписать в ряд по три первые буквы фамилии, имени и четыре отчества и пронумеровать их. Цифра соответствует номеру задачи. Всего десять задач.

3. Для выбора варианта задачи в теме надо букву, стоящую над номером задачи, найти в табл. 2. Номер строки, в которой находится данная буква, соответствует номеру варианта. Номера варианта выписываются под номерами задач.

Для нашего варианта получим следующую таблицу:

Таблица 1

Начальные буквы ФИО	П	О	П	И	Р	И	В	А	С	И
№ задачи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ варианта	15	14	15	4	11	4	18	16	7	24

Составленную табл.1 следует записать на первой странице под фамилией, именем и отчеством:

Попова Ирина Васильевна

1.15; 2.14; 3.15; 4.4; 5.11; 6.4; 7.18; 8.16; 9.7; 10.24.

4.Перед решением каждой задачи нужно записать ее номер, номер варианта, полностью условие задачи и привести подробный ход решения задачи с объяснением.

Таблица 2

Выбор номера варианта задач

Первые три буквы фамилии		Первые три буквы имени		Первые четыре буквы отчества	
№ варианта	Буква, № варианта	№ варианта	Буква, № варианта	№ варианта	Буква, № варианта
1	А, Ы	1	Е, Ё	1	Л
2	Б, Э	2	Ж	2	М
3	В, Ю	3	З	3	Н
4	Г	4	И	4	О
5	Д	5	К	5	П
6	Е, Ё	6	Л	6	Р
7	Ж	7	М	7	С
8	З	8	Н	8	Т
9	И	9	О	9	У
10	К	10	П	10	Ф
11	Л	11	Р	11	Х
12	М	12	С	12	Ц
13	Н	13	Т	13	Ч, Ъ, Ь
14	О	14	У	14	Ш, Щ
15	П	15	Ф	15	Я
16	Р	16	Х	16	А, Ы
17	С	17	Ц	17	Б, Э
18	Т	18	Ч, Ъ, Ь	18	В, Ю
19	У	19	Ш, Щ	19	Г
20	Ф	20	Я	20	Д

21	Х	21	А, Ы	21	Е, Ё
22	Ц	22	Б, Э	22	Ж
23	Ч, Ъ, Ь	23	В, Ю	23	З
24	Ш, Щ	24	Г	24	И
25	Я	25	Д	25	К

Сколь в приготовлении
приятных пищев и напитков
химия нам способствует.

М. В. Ломоносов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 1. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Существование вещества в твердом, жидком или газообразном состояниях определяется энергетическими взаимодействиями между частицами (атомами, молекулами, ионами). Межчастичные взаимодействия в **газообразном состоянии** слабые, и частицы практически не связаны друг с другом. Если силы межчастичного притяжения больше энергии тепловых колебаний, тела существуют в **твердом состоянии**. Твердое кристаллическое состояние характеризуется упорядоченной структурой (геометрически правильное расположение частиц в пространстве). Если силы межчастичных взаимодействий уже не способны преодолеть тепловые колебания, связи между частицами постоянно рвутся и вновь образуются, частицы смещаются относительно друг друга, и хотя контакты между ними сохраняются, но нарушается геометрически правильная структура – это **жидкое состояние**.

Твердое и жидкое состояния называются **конденсированным состоянием вещества**.

В твердом состоянии вещество с трудом изменяет объем и форму (ничтожно мало сжимается и деформируется), в жидком с трудом изменяет объем, но легко меняет форму (мало сжимается, но свободно деформируется), а в газообразном легко изменяет как объем, так и форму. Важно отметить, что при очень высокой температуре (сотни тысяч градусов) энергия столкновения между частицами газа настолько велика, что молекулы разрушаются, а атомы теряют электроны, в результате чего образуется **плазма**, состоящая из ядер и электронов. Плазма рассматривается как четвертое, **плазменное** состояние материи (например, состояние вещества внутри солнца).

«Идеальный газ» - это идеализированное состояние реальных газов при бесконечно малом давлении (концентрации). Между его частицами нет никаких взаимодействий — ни притяжения, ни отталкивания. Частицы свободны и перемещаются беспрепятственно (неупорядоченное состояние), причем собственный объем молекул газа мал по сравнению с объемом, в котором эти молекулы располагаются, и его можно не учитывать. Понятие **«идеальное состояние»** принято для упрощения первичного математического описания систем, а переход к **«реальному состоянию»** осуществляется путем введения в уравнения для идеального газа необходимых поправок, учитывающих межчастичные взаимодействия и объем частиц.

Газовые системы являются наиболее наглядными моделями при изучении законов термодинамики и кинетики. От свойств идеальных газов легко перейти к свойствам идеальных жидких растворов, а затем и к свойствам реальных растворов.

Законы идеальных газов представляют собой соотношения между давлением (P , Па), абсолютной температурой (T , К) и объемом (V , л) некоторой массы идеального газа, когда один из этих параметров сохраняется постоянным.

1. Закон Бойля-Мариотта: при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 при постоянной температуре (изотермический процесс) произведение объема газа на его давление есть величина постоянная:

$$PV = const, \text{ т. е. } P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1)$$

2. Закон Гей-Люссака: при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 при сохранении постоянного объема (изохорический процесс) изменение давления в зависимости от температуры происходит линейно, т.е.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = const \quad (2)$$

3. Закон Шарля: при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 при постоянном давлении в системе (изобарный процесс) объем газа линейно изменяется с температурой, и отношение объема газа к абсолютной температуре является величиной постоянной, т.е.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = const \quad (3)$$

4. Закон Авогадро: любые газы при одинаковых P , T и V содержат одинаковое число молекул. Так, при нормальных условиях, т.е. при $P=1$ атм., $T=273$ К и для $V=22,4$ л. (объем 1 грамм-моля, или просто моля, газа в этих условиях), любой газ независимо от его природы будет содержать в этом объеме $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль (это **число Авогадро**). Иными словами, закон Авогадро формулируется так: **в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (давление и температура) содержится одинаковое число молекул.**

Уравнение состояния идеального газа определяет состояние между давлением, температурой и объемом для газа. Так, для случая переменных параметров состояния P , V и T они связаны между собой уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT \quad (\text{уравнение состояния}),$$

где n – число молей идеального газа в объеме V , т.е. $n = m / M$ (m – масса газа, M – его молекулярная масса); R – универсальная газовая постоянная (коэффициент пропорциональности), которая для 1 моля идеального газа выражается из уравнения (4) в виде:

$$R = PV / T = P_1 V_1 / T_1 = const \quad (5)$$

В численном выражении универсальная газовая постоянная (в системе СИ) $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, т.к. $1 \text{ кал.} = 4,18 \text{ Дж}$, то значение R в тепловых единицах будет равно $16987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Во внесистемных единицах $R = 0,082 \text{ град/моль}$.

Отметим, что для **реальных газов** (более высокие, т.е. реальные концентрации молекул газа) должны учитываться взаимные притяжения газовых молекул и их собственный объем, который будет занимать уже заметную долю от всего объема. Тогда свободный объем, в котором движутся молекулы реального газа, будет не V , а $V-b$, где константа b – учет суммарного собственного объема молекул и их взаимного отталкивания. Кроме того, вследствие наличия в реальном газе некоторых сил межмолекулярного притяжения давление реального газа должно быть ниже давления идеального газа, что также необходимо учитывать путем введения еще одного дополнительного коэффициента (a), относящегося к свойству молекул конкретного реального газа. Тогда уравнение состояния (4) для реального газа примет вид

(Ван-дер-Ваальс):

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT \quad (6)$$

Константы **a** и **b**, характеризующие свойства молекул данного реального газа, находят экспериментальным путем.

Твердое кристаллическое состояние характеризуется упорядоченной структурой. Структурной единицей любого кристалла является **элементарная ячейка**, которая повторяется в кристалле параллельно самой себе и таким образом заполняет пространство, образуя **кристаллическую решетку**. Кристаллическая решетка состоит из **узлов** (места, где располагается частица) и различных **плоскостей**, которые можно для удобства описания решетки условно проводить через ее заданные узлы. В зависимости от типа частиц, образующих кристалл, и от природы сил притяжения между ними кристаллические решетки подразделяются на **ионные** (в узлах расположены чередующиеся противоположно заряженные ионы, которые связаны между собой электростатическими связями); **ковалентные** (в узлах находятся атомы, соединенные ковалентными связями); **молекулярные** (в узлах молекулы, связанные ван-дер-ваальсовыми силами) и **металлические** (решетка образована катионами, окруженными электронным облаком).

Свойства кристалла находятся в прямой зависимости от его структуры (пример – материалы из углерода, но разной структуры – графит и алмаз).

Изучая молекулярно-кинетическую теорию газов, следует обратить внимание на ее важнейший вывод, связывающий параметры уравнения состояния со средней кинетической энергией движущихся молекул. Согласно этой теории,

$$pV = RT = \frac{1}{3} M U^2 \quad (7)$$

где M – масса моля газа; U^2 – среднее значение квадрата скорости движения молекул; отсюда

$$U = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \text{ (м/с)}, \quad (8)$$

Пример. Рассчитать скорость движения молекул водорода при температуре 25°C .

Решение. Основным выводом молекулярно-кинетической теории газов является установление связи между величинами $PV=RT$ и средней кинетической энергией молекул газа, эта связь выражается формулой:

$$PV = RT = 2/3 \frac{Mu^2}{2} \text{ или } RT = \frac{Mu^2}{2},$$

где R - универсальная газовая постоянная;
 T - температура газа, $^\circ\text{K}$;
 M - молярная масса газа (масса моля), кг;
 u - средняя скорость движения молекул.

$$\text{Таким образом, } u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Рассчитаем значение u для молекулы водорода:

По условию $M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; $T = 25 + 273 = 298 \text{ (K)}$;
 $R = 8,31 \text{ Дж / моль} \cdot \text{K}$,

$$\text{тогда } u = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 298}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1927,32 \text{ м/с}.$$

Вопросы для самопроверки

1. Назовите переходы из одного агрегатного состояния в другое.
2. Опишите явления, сопровождающие эти переходы.
3. Схематично на графике представьте изменение температуры во времени при нагревании некоторого

количества вещества в области температур, где имеется плавление и кипение вещества

4. Что такое плазма? Каковы особенности ее физических свойств?

5. Что такое уравнение состояния? Каким уравнением описывается состояние идеального газа?

6. Какие физические законы объединены в уравнении Менделеева-Клайперона?

7. Чем отличаются реальные газы от идеальных газов? Какими уравнениями состояния описываются реальные газы?

8. Какой физический смысл имеет газовая постоянная? Каковы ее возможные размерности?

9. В чем сущность молекулярно-кинетической теории газов?

10. Что такое средняя квадратичная скорость движения молекул? Как она связана с температурой?

ЗАДАНИЕ 1. Задачи для контрольной работы

1.1. Агрегатные состояния веществ. Понятие об идеальном газе. Законы идеальных газов. Уравнение состояния идеального газа.

1.2. Понятие о реальных газах. Основные отличительные особенности реальных и идеальных газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса для описания состояния реального газа.

1.3. Твёрдое состояние вещества. Основные типы кристаллических решеток. Плавление.

1.4. Жидкое состояние вещества. Параметры, характеризующие жидкое состояние. Поверхностное натяжение. Понятия об испарении, кипении и замерзании жидкостей.

1.5 Рассчитать скорость движения молекул водорода при температуре 25°C . $R=8,31$ Дж/моль.

1.6 Рассчитать молекулярную массу (кг) и скорость движения молекул азота при температуре 20°C. $R=8,31$ Дж/моль.

1.7 Рассчитать молекулярную массу (кг) и скорость движения молекул углекислого газа при температуре 40°C. $R=8,31$ Дж/моль.

1.8 Объясните на основании кинетической теории и межмолекулярного взаимодействия различия между жидкостью и газом.

1.9. Какие микросвойства жидкости сообщают ей большую вязкость?

1.10. Классификация дисперсных систем по размерам дисперсных частиц, агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсной среды

1.11.- 1.20 Кратко укажите, в чем различие и сходство между газообразным, жидким и твердым состоянием?

Какие из собственных характеристик вещества определяют его агрегатное состояние при обычных условиях? Почему некоторые вещества не имеют всех трех агрегатных состояний? Приведите примеры.

Используя для расчетов уравнение Менделеева-Клапейрона и закон Авогадро, проставьте в таблице недостающие данные в соответствии со своим вариантом (в двух рядах таблицы!)

№ зад ачи	Формула газа	Давление, атм	Давление, Па	Число молей	Объем, л	Масса, кг	Число молекул	T°K	t°С
1.11	CO ₂				20	0,04		273	
1.12	H ₂		10 ⁵	0,5					0
1.13	N ₂				10		6,02 · 10 ²⁰		

1.14	CH ₄				30	0,5		400	
1.15	O ₂			2,5	100			350	
1.16	Ne	5				1,2		300	
1.17	CO	2			40				25
1.18	Cl ₂		10 ⁴			0,35		500	
1.19	NO		10 ⁶	0,75	2				
1.20	N ₂ O	1		1				290	

1.21 – 1.25. Как связано произведение PV (RT) с суммарной кинетической энергией молекул 1 моля газа? Какой физический смысл вкладывает молекулярно-кинетическая теория в понятие «температура» и «абсолютный нуль» (-273°C)? Используя выводы молекулярно-кинетической теории, рассчитайте недостающие в таблице данные (в соответствии со своим вариантом).

№ задачи	Формула вещества	Молекул. масса, кг	T°K	t°С	Скорость движ. молекул, м/с
1.21	CO ₂		298	40	
1.22	N ₂			20	
1.23	CO				1000
1.24	NO		450		
1.25	N ₂ O			- 20	

Тема 2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление

самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, перестройка электронных структур взаимодействующих частиц. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь

большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление, более общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота Q поглощается системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A.$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ определить невозможно, так как нельзя привести

систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 .

Если $U > U$, то $\Delta U > 0$. Если $U < U$, то $\Delta U < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении:

$$A = P \Delta V,$$

где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$).

Так как большинство химических реакций протекает при постоянном давлении и постоянной температуре, то для изобарно-изотермического процесса ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота:

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V;$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму $U + PV$ обозначим через H , тогда:

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

Величину H называют энтальпией. Таким образом, теплота при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U.$$

Теплоты химических процессов, протекающих при P , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называются тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты выражаются через ΔH .

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса (1840 г.): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.** В термохимических расчетах применяют чаще следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{х.р}}$) равен сумме энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}$ продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\text{исх}}. \quad (2)$$

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты. Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь

проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению H ;

с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая – с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которая называется *энтропией*. Энтропия S , так же как внутренняя энергия U , энтальпия H , объем V др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. S , U , H , V обладают аддитивными свойствами. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п., уменьшается при конденсации, кристаллизации, полимеризации и т.д. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{\text{х.р}} = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{исх.}} \quad (3)$$

$\Delta S = S_2 - S_1$. Если $S_2 > S_1$, то $\Delta S > 0$. Если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль · К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух составляющих: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку ($T\Delta S$). При $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG ,

можно найти из соотношения

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

(4):

Величина G называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (ΔG), которая зависит от природы вещества, его количества и температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

$$\Delta G_{\text{х.р}} = \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\text{исх}}. \quad (5)$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором

$$\Delta G = 0 \text{ и } \Delta H = T\Delta S.$$

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, $|T\Delta S| > |\Delta H|$, и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

Значения стандартных энтальпий образования ΔH^0 , энтропии S^0 и энергия Гиббса ΔG^0 некоторых веществ при 298 К (25 °С) и давлении 1 атм = 101 325 Па = 760 мм рт. ст. представлены в табл. 1.

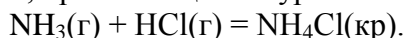
Вещество	$\Delta H^0_{\text{кДж/моль}}$	$S^0 \cdot 10^3, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$\Delta G^0,$
Al _(кр)	0	28,33	
Al ₂ O _{3(кр)}	-1675,69	50,92	-1
BaCO _{3(кр)}	-1210,85	112,13	-1
BaO _(кр)	-553,54	70,29	-
BeO _(кр)	-598,73	14,14	-
C _(алмаз)	1,83	2,37	
C _(графит)	0	5,74	
CaCO _{3(кр)}	-1206,83	91,71	-1
CaO _(кр)	-635,09	38,07	-
CH _{4(г)}	-74,85	186,27	-
C ₂ H _{2(г)}	226,75	200,82	2
C ₂ H _{4(г)}	52,30	219,45	0
C ₂ H _{6(г)}	-84,67	229,49	-
C ₆ H _{6(ж)}	49,03	173,26	1
CH ₃ OH _(ж)	-238,57	126,78	-
C ₂ H ₅ OH _(г)	-234,80	281,38	-
C ₆ H ₅ NH _{2(ж)}	31,09	192,29	1
CO _(г)	-110,53	197,55	-
CO _{2(г)}	-393,51	213,66	-
CS _{2(г)}	116,70	237,77	0
CS _{2(ж)}	88,70	151,04	0
Cl _{2(г)}	0	222,98	
Cr _(кр)	0	23,64	
Cr ₂ O _{3(кр)}	-1140,56	82,17	-1
F _{2(г)}	0	202,67	

Вещество	$\Delta H^0, \text{кДж/моль}$	$S^0 \cdot 10^3, \text{ж/моль} \cdot \text{К}$	$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$
Fe _(кр)	0	27,15	0
FeO _(кр)	-264,85	60,75	-244,30
Fe ₂ O _{3(кр)}	-822,16	87,45	-740,34
Fe ₃ O _{4(кр)}	-1117,13	146,19	-1014,17
H _{2(г)}	0	130,52	0
HCl _(г)	-92,31	186,79	-95,30
H ₂ O _(г)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O _(ж)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ S _(г)	-20,60	205,70	-33,50
MgCO _{3(кр)}	-1095,85	65,10	-1012,15
MgO _(кр)	-601,49	27,07	-569,27
NH _{3(г)}	-45,94	192,66	-16,48
NH ₄ Cl _(кр)	-314,22	95,81	-203,22
NO _(г)	91,26	210,64	87,58
O _{2(г)}	0	205,04	0
PbO _(кр)	-217,61	68,70	-188,20
PbS _(кр)	-100,42	91,21	-98,77
PCl _{3(г)}	-287,02	311,71	-267,98
PCl _{5(г)}	-374,89	364,47	-305,10
SO _{2(г)}	-296,90	248,07	-300,21
TiO _{2(кр)}	-944,8	50,33	-889,49

Примеры решения задач

Задача 1

Исходя из значений стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ (табл. 1) вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению:



Может ли эта реакция при стандартных условиях протекать самопроизвольно?

Решение

Энергия Гиббса (ΔG^0) является функцией состояния и вычисляется из соотношения (4). Величины ΔH^0 и ΔS^0 находим из соотношений (2):

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \Delta H_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - (\Delta H_{\text{NH}_3}^0 + \Delta H_{\text{HCl}}^0) = \\ &= 314,22 - (-45,94 - 92,31) = -175,97 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\Delta S^0 = S_{\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - (S_{\text{NH}_3}^0 + S_{\text{HCl}}^0) = 95,81 - (192,66 + 186,79) =$$

$$\Delta G^0 = -175,97 - 298(-283,64 \cdot 10^{-3}) = -91,45 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно при стандартных условиях.

Задача 2

10 л кислорода, взятого при нормальных условиях, нагревают до 200°C при постоянном объеме. Определить количество теплоты, затраченное на нагревание.

Решение

По условию $V = \text{const}$, поэтому используем формулу (1.6):

$$Q_V = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1), \quad C_V = \frac{5}{2} R, \text{ так как молекула}$$

кислорода двухатомная.

Следствие из закона Авогадро. Один моль любого газа при нормальных условиях (0°C или 273 K , $p = 1 \text{ атм}$ или 760 мм. рт. ст. или $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$.

$$\text{Поэтому } \frac{m}{M} = \frac{V}{V_{\text{одного Кмоля}}};$$

$$T_1 = 273 \text{ K}; T_2 = 473 \text{ K}; C_v = \frac{5}{2} R; 10 \text{ л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3; 1$$

$$\text{кмоль} = 22,4 \text{ м}^3.$$

$$Q = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot (473 - 273)}{22,4} =$$

$$1855.$$

$$\begin{aligned} \text{Размерность } Q = \\ \frac{\frac{[\text{кг}] \cdot [\text{дж}] \cdot [\text{град}]}{[\text{кг}]}}{[\text{кмоль}] \cdot [\text{град}]} = [\text{дж}] \end{aligned}$$

Задача 3

3 кг неона нагреваются при постоянном давлении. Найти изменение энтальпии, если температура повысилась на 100°C :

$$\Delta H = Q_p = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1) \quad \text{из}$$

формулы (1.7),

$$\text{из формулы (1.8): } C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R, \text{ так как неон}$$

подчиняется законам

$$\text{идеального газа: } T_2 - T_1 = \Delta T = \Delta^\circ\text{C} = 100 \text{ K},$$

$$\Delta H = \frac{3 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 100}{20,2} = 3,085 \cdot 10^5$$

$$\begin{aligned} \text{Размерность } \Delta H = \\ \frac{\frac{[\text{кг}] \cdot [\text{дж}] \cdot [\text{град}]}{[\text{кг}]}}{[\text{кмоль}] \cdot [\text{град}]} = [\text{дж}]. \end{aligned}$$

Задача 4

Найти изменение внутренней энергии при испарении 10 г ртути и

давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Температура кипения ртути – 357°C . Теплота парообразования – $1,29 \cdot 10^5$ Дж/кмоль.

Решение

По условию $p = \text{const}$. Из формулы (1.12) $H = U + pV$, $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$,

$$\Delta H = Q_{\text{фп}} = \frac{m}{M} \lambda \text{ парообразования.}$$

Пренебрегая объемом жидкой ртути по сравнению с объемом газообразной, получаем

$$\Delta V = V_{\text{газ}} - V_{\text{жид}} \approx V_{\text{газ}}, \quad V =$$

$$\frac{m \cdot RT}{M \cdot p};$$

$$\Delta U = \frac{m}{M} \lambda_{\text{п}} - \frac{m \cdot RT \cdot p}{M \cdot p} = \frac{m}{M} (\lambda -$$

$RT)$;

$$m = 1 \cdot 10^{-2} \text{ кг}, \quad M = 107 \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}, \quad p =$$

$$1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2};$$

$$R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/ кмоль} \cdot \text{град}.$$

$$T = 273 + 357 \text{ C} = 630 \text{ K},$$

$$\Delta U = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{107} (1,29 \cdot 10^5 - 8,31 \cdot 10^3 \cdot$$

$$630) = -477 \text{ Дж.}$$

Размерность $\Delta U =$

$$\frac{\frac{[\text{кг}] \cdot [\text{дж}] \cdot [\text{дж} \cdot \text{град}]}{[\text{кг}]}}{[\text{кмоль}] \cdot [\text{кмоль}] \cdot [\text{кмоль} \cdot \text{град}]} = [\text{дж}]$$

Расчет термодинамических потенциалов ΔG и ΔH производится с использованием имеющихся в

справочниках и приведенных к стандартным условиям значений ΔS^0_{298K} ; ΔG^0_{298K} и ΔH^0_{298K} для простых веществ и химических соединений.

Задача 5. Рассчитать ΔG^0_{298K} и определить возможность протекания следующей реакции при стандартных условиях:

$C_2H_2 (г) + \frac{5}{2} O_2 (г) = 2CO_2 (г) + H_2O + \Delta G_{p-ции}$,
если значение $\Delta G^0_{298K} = 209$ (для ацетилена), для углекислого газа $\Delta G^0_{298K} = -393,3$, а для жидкой воды $\Delta G^0_{298K} = -237$ кДж/моль (для кислорода $\Delta G^0_{298K} = 0$).

Решение: $\Delta G_{p-ции} = 2 \Delta G^0_{298K} (CO_2 (г)) + \Delta G^0_{298K} (H_2O_{(ж)}) - \Delta G^0_{298K} (C_2H_2 (г)) = 2(-393,3) + (-237) - 209 = -786,6 - 237 - 209 = -1232,6$ кДж/моль. Поскольку полученное значение $\Delta G_{p-ции} < 0$, реакция может идти в прямом направлении.

Задача 6.. Вычислить изменения энтропии образования ($\Delta S^0_{обр}$) этанола из элементов, если (ΔS^0_{298K}) при стандартных условиях для $C_{(г)}$ графит = 5,21; $H_{2(г)} = 130,52$; $O_{2(л)} = 205,18$; $C_2H_5OH_{(ж)} = 160,78$ кДж/моль

Решение: $\Delta S^0_{образ} = \Sigma \Delta S_{298K} (\text{продуктов}) - \Sigma \Delta S_{298K} (\text{реагентов})$. Уравнение образования этанола из элементов: $2C + 3H_2 + \frac{1}{2}O_2 = C_2H_5OH$. Подставляя величины $\Delta S^0_{образ} = 160,78 - (2 \times 5,21 + 3 \times 130,52 + \frac{1}{2} (2 \times 205,18)) = -343,79$ кДж/моль.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое энергия? Перечислите известные вам ее виды, сформулируйте закон сохранения энергии.
2. Что понимается под внутренней энергией термодинамической системы? Что такое энтальпия? Какова связь между внутренней энергией и энтальпией?
3. Сформулируйте первое начало термодинамики. Приведите его математическое выражение. В чем особенности тепловой энергии?

4. Сформулируйте закон Гесса. Укажите условия его применения. Как рассчитывают тепловые эффекты реакций, которые могут быть найдены экспериментально? Какие данные для этого необходимы?
5. Укажите связь закона Гесса с первым законом термодинамики.
6. Как определяют теплоты реакций из энтальпий образования веществ?
7. Что такое параметр состояния? Какие параметры состояния термодинамической системы являются интенсивными, экстенсивными? перечислите термодинамические параметры, применяющиеся для описания систем, в которых протекает химическая реакция (в том числе и биологических).

Задание 2 к контрольной работе

- 2.1. При плавлении льда при 0°C поглощается 6009,5 Дж/моль.

Вычислить изменение энтропии при плавлении 5 молей льда.

2. 2-11. Сформулируйте закон Гесса. В каких условиях теплота реакции может быть заменена изменением энтальпии процесса? Найдите энтальпию реакции по величинам энтальпий образования исходных веществ и конечных продуктов.

номер задачи	Процесс
2	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$
7	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

8	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
9	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

2. 12—16. Какая термодинамическая функция называется энтропией? Каково ее статистическое толкование? Как вычисляется изменение энтропии в равновесном изотермическом процессе? Найдите изменение энтропии в указанных ниже процессах при стандартных условиях.

номер задачи	Процессы
12	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
13	$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$
14	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
15	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
16	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$

2.17. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль хлорида натрия от 25°C до 1073 K , если температура его плавления 800°C , теплота плавления $30,23\text{ кДж/моль}$, молярная теплоемкость $C_p = 45,96\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

2.18. Найти изменение энтропии при охлаждении 1 моль ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ от 100 до 25°C , если теплота испарения ацетона равна $29,8\text{ кДж/моль}$, температура кипения – 56°C , $C_p = 125\text{ Дж/моль K}$, $C_p = 22,5\text{ Дж/моль K}$.

2.19 Найти изменение энтропии при нагревании $0,076\text{ кг}$ бензола C_6H_6

от 0 до 50°C , если удельная теплоемкость твердого бензола $1,5\text{ кДж/кгK}$, жидкого бензола – $1,8\text{ кДж/кгK}$, теплота плавления – 126 кДж/кг , температура плавления 5°C .

2.20. Найти изменение энтропии при нагревании 5 моль твердого метилового спирта от -98°C до $+50^{\circ}\text{C}$, если теплоемкость – 256 Дж/моль, теплота плавления – 22,4 кДж/моль К, температура плавления -98°C .

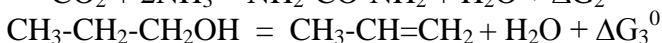
2.21. Рассчитать изменение энтропии 50 г воды от 0 до 110°C . Удельная теплота испарения воды при 100°C 41 кДж/моль, мольная теплоемкость – $C_{pж} = 75$ Дж/моль·К, мольная теплоемкость пара 360 Дж/моль·К.

2.22. Найти изменение энтропии при нагревании 0,1 кг бензола C_6H_6 от -5 до 40°C , если: удельная теплоемкость твердого бензола – 1,5 кДж/кг·К, жидкого – 1,8 кДж/кг·К; теплота плавления – 126 кДж/кг; температура плавления 5°C .

2.23. Найти изменение энтропии при охлаждении 2 молей ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ от 90 до 25°C . Мольная теплота испарения 30 кДж/моль; температура кипения 56°C , $C_{p(ж)} = 125$ Дж/моль·К; $C_{p(г)} = 23$ Дж/моль·К

2.24. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 3 молей кадмия от 20 до 400°C ; температура плавления 321°C ; теплота плавления 6109 Дж/моль; $C_{p(т)} = 22$ Дж/моль·К; $C_{p(г)} = 30$ Дж/моль·К

2.25. Вычислить изобарно-изотермический потенциал ΔG^0 реакций и дать заключение о возможности их протекания при стандартных условиях:



Значения ΔG^0 реагирующих веществ взять из таблицы:

Вещество	кДж/моль	Вещество	кДж/моль
C_2H_2	+209,7	NH_3	- 16,55
C_6H_6	+123,48	$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$	- 198,0

CO ₂	- 394,89	C ₃ H ₇ OH	- 171,4
H ₂ O	- 237, 5	C ₃ H ₆	+ 61,70

Тема 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Понятие скорости химической реакции.
Факторы, влияющие на скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс (см. тему 3).

Зависимость скорости реакции от температуры (правило Вант – Гоффа):

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_1 – скорость реакции при t_1 °C;

V_2 – скорость реакции при t_2 °C ;

γ – температурный коэффициент реакции.

Основные вопросы по теме

1. Скорость и константа скорости химической реакции.

2. Зависимость скорости реакции от концентрации.

3. Зависимость скорости реакции от температуры.

4. Правило Вант – Гоффа.

5. Уравнение Аррениуса.

6. Понятие о катализе. Виды катализа.

Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется концентрация реагирующих веществ во времени? Приведите графическую зависимость.

2. Как скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ?

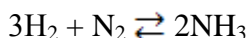
3. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?

4. Какие типы химических реакций вы знаете?

Примеры решения задач

Задача 1

Как изменится скорость прямой и обратной реакции



а) при увеличении давления 4 раза;

б) при уменьшении давления 2 раза?

Решение:

а) записываем закон действия масс для прямой и обратной реакции при исходных условиях:

$$V_1 = k_1 \cdot P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}^1, \quad V_2 = k_2 \cdot P_{\text{NH}_3}^2$$

При увеличении давления в 4 раза:

$$V_1' = k_1 (4P_{\text{H}_2})^3 \cdot (4P_{\text{N}_2}), \quad V_2' = k_2 (4P_{\text{NH}_3})^2,$$

Найдем отношение $\frac{V_1'}{V_1}$ и $\frac{V_2'}{V_2}$:

$$\frac{V_1'}{V_1} = \frac{k_1 (4P_{\text{H}_2})^3 \cdot (4P_{\text{N}_2})}{k_1 \cdot P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}^1} = \frac{64 \cdot P_{\text{H}_2}^3 \cdot 4P_{\text{N}_2}}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}^1} = 256;$$

$$\frac{V_2'}{V_2} = \frac{k_2 (4P_{\text{NH}_3})^2}{k_2 \cdot P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{16 \cdot P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{NH}_3}^2} = 16$$

Ответ. При увеличении давления 4 раза скорость прямой реакции увеличится в 256 раз, обратной в 16 раз.

$$\text{б) } V_1 = k_1 \cdot P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}^1, \quad V_2 = k_2 \cdot P_{NH_3}^2$$

При уменьшении давления

$$V_1' = k_1 \left(\frac{P_{N_2}}{2} \right) \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{2} \right)^3, \quad V_2' = k_2 \left(\frac{P_{NH_3}}{2} \right)^2.$$

Найдем отношение $\frac{V_1'}{V_1}$ и $\frac{V_2'}{V_2}$:

$$\frac{V_1'}{V_1} = \frac{k_1 \left(\frac{P_{N_2}}{2} \right) \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{2} \right)^3}{k_1 \cdot P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}^1} = \frac{\frac{1}{2} \cdot P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} = \frac{1}{16};$$

$$\frac{V_2'}{V_2} = \frac{k_2 \left(\frac{P_{NH_3}}{2} \right)^2}{k_2 \cdot P_{NH_3}^2} = \frac{\frac{1}{4} \cdot P_{NH_3}^2}{P_{NH_3}^2} = \frac{1}{4}.$$

Ответ. При уменьшении давления 2 раза скорость прямой реакции уменьшится в 16 раз, а обратной – в 4 раза.

Задача 2

Во сколько раз изменится скорость реакции:

а) при увеличении температуры на 40°C;

б) при уменьшении температуры на 20°C, если температурный коэффициент реакции $\gamma = 2$?

Решение

Запишем правило Вант – Гоффа:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Найдем отношение

$$\frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

а) $\Delta t = + 40^0$, $\gamma = 2$:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^4 = 16$$

Ответ. При увеличении температуры на 40 С скорость реакции увеличилась в 16 раз;

б) $\Delta t = - 20^0$, $\gamma = 2$:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^{-2} = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}.$$

Ответ. При уменьшении температуры на 20⁰С скорость реакции уменьшилась в 4 раза.

При сжатии системы в n раз давление увеличивается в n раз.

При увеличении объема в n раз давление уменьшается в n раз.

Задание 3 к контрольной работе

3.1. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при увеличении температуры на 40⁰С, скорость реакции увеличилась в 81 раз?

3.2. При уменьшении температуры на 30⁰С скорость реакции уменьшилась в 64 раза. Чему равен температурный коэффициент реакции?

3.3. При уменьшении температуры на 20⁰С скорость реакции уменьшилась в 9 раз. Чему равен температурный коэффициент реакции?

3.4. При повышении температуры на 20⁰С скорость реакции возросла в 8 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

3.5. При повышении температуры на 30⁰С скорость реакции возросла в 27 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?

3.6. Найти изменение скорости реакции при уменьшении температуры на 20°C , если температурный коэффициент реакции равен 2.

3.7. Во сколько раз изменится скорость реакции, если изменение температуры составило 40°C , а температурный коэффициент реакции равен 3?

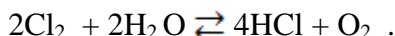
3.8. Найти изменение скорости реакции при уменьшении температуры от 80 до 60°C . Температурный коэффициент реакции равен 2.

3.9. Найти изменение скорости реакции при уменьшении температуры от 60 до 300°C . Температурный коэффициент реакции равен 4.

3.10. Найти изменение скорости реакции синтеза аммиака при увеличении температуры от 210°C до 240°C . Температурный коэффициент реакции считать равным 3.

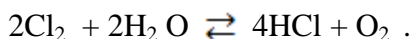
3.11. Как изменится скорость реакции если увеличить температуру с 30 до 70°C ? Температурный коэффициент реакции равен 2.

3.12. Реакция выражается уравнением



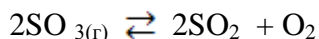
Как изменится скорость обратной реакции при увеличении объема в 4 раза?

3.13. Реакция выражается уравнением



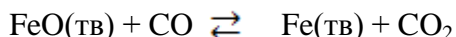
Как изменится скорость прямой реакции при уменьшении объема в 3 раза?

3.14. Как изменится скорость прямой реакции



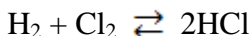
при сжатии системы в 2 раза?

3.15. Изменится ли скорость прямой реакции



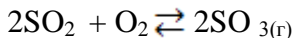
при уменьшении объема в 4 раза?

3.16. Как изменится скорость прямой и обратной реакции



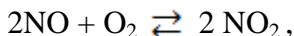
при увеличении объема в 3 раза?

3.17. Найти изменение скорости прямой реакции



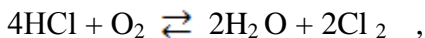
при уменьшении объема в 3 раза?

3.18. Как изменится скорость прямой реакции



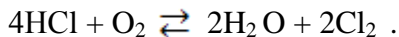
если увеличить объем в 2 раза?

3.19. Как изменится скорость обратной реакции



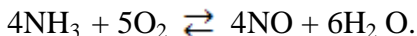
если давление увеличить в 3 раза?

3.20. Реакция выражается уравнением



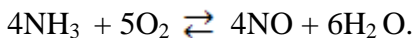
Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить давление 2 раза?

3.21. Реакция идет по уравнению



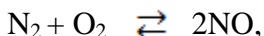
Как изменится скорость обратной реакции, если уменьшить давление в 2 раза?

3.22. Реакция идет по уравнению



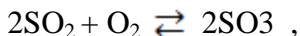
Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить давление 2 раза?

3.23. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций



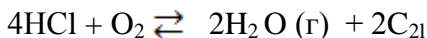
протекающих в закрытом сосуде при высокой температуре, если увеличить давление 4 раза?

3.24. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции



протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 4 раза без изменения температуры?

3.25. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций



при увеличении давления 3 раза?

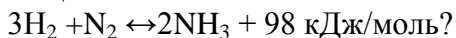
Тема 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Обратимость химических реакций. Равновесие в гомогенных системах. Константы химического равновесия, выраженные через равновесные концентрации и равновесные парциальные давления. Связь между ними. Зависимость константы равновесия от различных факторов. Принцип Ле-Шателье. Факторы, влияющие на выход продукта.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте вывод выражения для константы химического равновесия на основе закона действия масс. В качестве примера используйте гомогенный $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ и гетерогенный процессы $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.
2. Каков физический смысл константы равновесия? Какие факторы влияют на величину константы равновесия?
3. Что такое обратимый процесс и необратимый процесс с термодинамической и кинетической точек зрения.
4. Что такое смещение равновесия?
5. Какие факторы влияют на положение равновесия?
6. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

7. Как нужно изменить условия (давление, температуру, концентрацию веществ), чтобы увеличить выход аммиака в реакции



8. Как связана константа равновесия процесса с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции?

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить равновесные концентрации водорода и йода при температуре 600°K в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если их начальные концентрации составляют 0,03 моль/л, а равновесная концентрация йодистого водорода равна 0,04 моль/л. Найти константу равновесия и величину изобарно-изотермического потенциала реакции при этой температуре.

Решение. На образование двух молей HI в соответствии с уравнением реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ идет один моль H_2 и один моль I_2 , поэтому для образования 0,04 моля HI требуется 0,02 моля H_2 и 0,02 моля I_2 , отсюда их равновесные концентрации составляют 0,03-0,02 = 0,01 моля. Подставим в выражение для расчета K_p численные данные:

$$K_{\text{равновесия}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{[0,04]^2}{0,01 \cdot 0,01} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = \frac{16 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 16$$

Далее рассчитываем изменение изобарно-изотермического потенциала этого процесса, связь величины AG и K:

$$\Delta G = -RT \ln K = -2,303 RT \lg K$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2,303 \cdot 8,313 \cdot 600 \lg 16 = -2,303 \cdot 8,313 \cdot 600 \cdot 1,204 = \\ &= -13830 \text{ Дж / моль} = -13,830 \text{ кДж / моль} . \end{aligned}$$

Ответ: $C(H_2) = C(I_2) = 0,01$ моль/л; $K_p = 16$; $\Delta G = -13,830$ кДж/моль.

Пример 2. Найти константу равновесия при температуре 25°C реакции: $C_2H_2(\text{газ}) + 2H_2(\text{газ}) = C_2H_6(\text{газ})$, если $\Delta H^\circ = -324,2$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = -10,22$ Дж/кмоль.

Решение. Связь между K_p в стандартных условиях и стандартным изобарно-изотермическим потенциалом реакции выражается уравнением: $\Delta S^\circ = -RT \ln K$.

$$\Delta G^\circ = -2,303 \cdot 8,313 \cdot 298 \cdot \lg K \quad (1)$$

Стандартный изобарный потенциал связан со стандартными значениями энтальпии и энтропии реакции соотношением:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

Подставим численные данные в уравнение (2), переведя ΔH° в джоули.

$$\Delta G^\circ = 324200 - 298(-10,22) = -327245 \text{ Дж/моль.}$$

Далее по уравнению (1) рассчитываем $\lg K$ в кДж/моль.

$$\lg K = - \frac{\Delta G^\circ}{2,3 \cdot 8,3 \cdot 298} = - \frac{327,245}{5688,8} = 0,0575$$

Используя таблицу антилогарифмов, находим значение констант равновесия; $K_p = 1,139$.

Ответ: $K_p = 1,139$

Задание 4 для контрольной работы

4.1- 4.5. Какова связь между константой равновесия и изобарным потенциалом реакции? Найти K_p реакций при стандартной температуре (298°K) по данным таблицы

Номер задачи	Реакция	ΔH°_{298} реакции кДж/моль	ΔS°_{298} реакции КДж/моль
4.1	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$	-92,45	-198,45
4.2	$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$	58,07	-176,14
4.3	$H_2CO_3_{p-p} \leftrightarrow H^+_{p-}$	7,46	99,47
4.4	$p + HCO_3_{p-p}$	483,04	-88,76
4.5	$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O_{(r)}$ $S + O_2 \leftrightarrow SO_2$	-292,9	25,15

4.6-4.10 Для реакции, соответствующей номеру вашего шифра, выполните следующее задание:

1.Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Определите, как влияют изменения давления на положение равновесия реакции. Составьте выражение для константы равновесия (K_p) и вычислите ее значение. Равновесные концентрации реагирующих веществ (С, моль, л) приведены под соответствующими химическими формулами в уравнении реакции.

Номер задачи	С, моль/л	Реакции
4.6	С	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$ 3 9 4
4.7	С	$H_2 + J_2 = 2HI$ 0,01 0,01 0,14
4.8	С	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ 0,04 0,64 0,16 0,16
4.9	С	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ 0,1 0,05 0,9
4.10	С	$2NO_2 = 2NO + O_2$ 0,06 0,24 0,12

4.11 – 4.25 Найти ΔG^0 , K_p и K_c приведенной реакции при указанной температуре К. K_p сравните с экспериментальным значением.

Номер задачи	Реакция	Т, К	$\lg K_p$ <i>эксперимент</i>
4.11	$2CO + O_2 = 2CO_2$	1000	20,461
4.12	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	1000	0,143
4.13	$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$	900	-7,251
4.14	$3CO + 2H_2O = CH_3OH + H_2O$	800	-4,972
4.15	$H_2 + CO = HCOOH$	1000	-5,683
4.16	$2NO_2 = 2NO + O_2$	1000	1,690
4.17	$2HI = H_2 + I_2$	1000	1,454
4.18	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	1200	-0,149
4.19	$2CO_2 = 2CO + O_2$	1400	-1,994
4.20	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	763	-2,67
4.21	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	800	-2,536
4.22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	900	-1,295
4.23	$4HCl + O_2 = 2H_2O + Cl_2$	923	-0,365
4.24	$2SO_2 = 2O_2 + S_2$	800	-19,80
4.25	$2CO_2 = 2CO + O_2$	2000	-5,764

Тема 5. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основные вопросы по теме

1. Закон Рауля.
2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.
3. Эбулио и криоскопия.

4. Определение молекулярной массы растворенного вещества.
5. Осмос. Осмотическое давление.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем?
2. Что такое «идеальный раствор»?
3. Сформулируйте и запишите математическое выражение закона Рауля.
4. В чем причина положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля?
5. Дайте определение бесконечно разбавленным растворам.
6. Опишите способы определения молекулярной массы растворенного вещества.

Концентрация растворов

Концентрация – одна из важнейших характеристик растворов.

Концентрация показывает, в каком соотношении (массовом или объемном) взяты растворитель и растворенное вещество. Существует несколько способов выражения концентрации растворов. При описании какого-либо свойства раствора используют ту концентрацию, которая дает наиболее простую зависимость между свойством раствора и концентрацией. При решении задач по физической и коллоидной химии часто приходится переходить от одного способа выражения концентрации к другому.

Определения

Процентная концентрация (массовая концентрация, весовая %) выражается числом граммов растворенного вещества в 100 г раствора (размерность г / 100 г раствора).

Молярная концентрация (молярность) выражается числом молей (грамм-молекул) растворенного вещества в 1 л раствора (размерность моль/л).

Нормальная концентрация (нормальность) выражается числом моль-эквивалентов (грамм-эквивалентов) растворенного вещества в 1 л раствора (размерность моль-эквивалент/л).

Моляльная концентрация (моляльность) выражается числом молей (грамм – молей) растворённого вещества в 1000 г растворителя (размерность моль / 1000 г растворителя).

Молярная (мольная) доля или молярный процент показывает, какую часть от общего числа молей раствора составляет растворенное вещество (или растворитель).

Если обозначить число молей растворителя через n_p , а число молей растворенного вещества n_B , то молярная доля растворенного вещества равна

$$N_B = \frac{n_B}{n_P + n_B},$$

а молярная доля растворителя

$$N_P = \frac{n_P}{n_P + n_B},$$

$$\text{Сумма } N_P + N_B = 1.$$

Молярная доля, увеличенная в 100 раз, называется молярным процентом.

Таблица 4

Формулы перехода от одних выражений концентраций растворов к другим

Концентрация	A	N	M	L
<i>Процентная</i> (г/100 г раствора, вес %, масс %) A =	A	$\frac{H \cdot \mathcal{E}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{M \cdot M_B}{10 \cdot \rho}$	$\frac{100 \cdot L \cdot M_B}{1000 + L \cdot M_B}$
<i>Нормальная</i> N =	$\frac{10 \cdot A \cdot \rho}{\mathcal{E}}$	H	$\frac{M \cdot M_B}{\mathcal{E}}$	$\frac{1000 \cdot L \cdot M_B}{(1000 + L \cdot M_B) \cdot \mathcal{E}}$
<i>Молярная</i> M =	$\frac{10 \cdot A \cdot \rho}{M_B}$	$\frac{H \cdot \mathcal{E}}{M_B}$	M	$\frac{1000 \cdot L \cdot \rho}{1000 + M_B \cdot L}$
<i>Молярная</i> C _m =	$\frac{1000}{(100 - A) \cdot \rho}$	$\frac{1000}{(1000 \cdot \rho - H \cdot \mathcal{E})}$	$\frac{1000}{1000 \cdot \rho - M \cdot M_B}$	L

Принятые обозначения:

ρ – плотность раствора, г/см³;

M – масса моля растворенного вещества, г;

\mathcal{E} – масса моля- эквивалента растворенного вещества, г.

При решении задач полезно использовать следующие определения:

1. Моль – величина, выраженная в граммах и численно равная атомной (для простых веществ) или молекулярной массе.

2. Моль- эквивалент кислоты = Масса моля кислоты / Число атомов водорода.

3. Моль-эквивалент основания = Масса моля основания / Число гидроксильных групп.

4. Моль-эквивалент соли = Масса моля соли / $n \cdot Z$,

где n – число ионов металла; Z – заряд иона металла.

Объем 1 моля газа при н.у. ($1,013 \cdot 10^5$ Н/м.², 760 мм рт. ст., 1 атм., 0⁰С,

273 К) равен 22,4 л = $2,24 \cdot 10^{-2}$ м³.

Примеры решения задач

Пример 1

В 100 см³ воды растворили 25 г серной кислоты.

Выразить концентрацию полученного раствора:

1) в процентах:

$$A = \left(\frac{m_{H_2SO_4}}{m_{H_2O} + m_{H_2SO_4}} \right) \cdot 100\% = 20\%$$

2) *молярная концентрация.* Необходимо дополнительно знать плотность

раствора. Из Справочника находим $\rho = 1,14$ г/см³:

а) по формуле из табл. 4:

$$M = \frac{10 \cdot A \cdot \rho}{M_B} = \frac{10 \cdot 20 \cdot 1,14}{98} = 2,33 \text{ моль/л}$$

$M_B (H_2SO_4) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98$ г;

б) находим массу 1 л раствора:

$$m = \rho \cdot V = 1,14 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$$

В (100+25) г раствора содержится 25 г кислоты, а в 1140 г – x :

$$\frac{25}{100+25} = \frac{x}{1140}; \quad x = \frac{25 \cdot 1140}{100+25} = 228 \text{ г.}$$

Найдем число молей кислоты в 1 л раствора:

$$N = \frac{228 \text{ г.}}{98 \text{ г.}} = 2,33 \text{ моль.}$$

Следовательно, молярность равна 2,33 моль/л;

3) нормальность:

а) из таблицы:

$$H = \frac{10 \cdot A \cdot p}{\Xi}, \quad \Xi = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г.}$$

$$H = \frac{10 \cdot 20 \cdot 1,14}{49} = 4,66 \text{ моль-эквивалент /л;}$$

б) находим массу 1 л раствора:

$$m = 1,14 \cdot 1000 = 1140 \text{ г.}$$

В системе СИ

$$m = 1,14 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,14 \text{ кг} = 1140 \text{ г}$$

Находим массу кислоты в 1140 г раствора

$$\frac{25}{100+25} = \frac{x}{1140}; \quad X = \frac{25 \cdot 1140}{100+25} = 228 \text{ г.}$$

Находим количество моль-эквивалентов:

$$\frac{228}{49} = 4,66.$$

Следовательно, нормальность раствора равна 4,66 моль-эквивалент/л;

4) моляльность:

а) из таблицы:

$$C_m = \frac{1000 \cdot A}{(100-A)M_B} = \frac{1000 \cdot 20}{(100-20) \cdot 98} = 2,56 \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } H_2O};$$

б) 25 г кислоты растворено в 100 г H_2O ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$): x растворено в 1000 г H_2O

$$\frac{25}{100} = \frac{x}{1000}; \quad x = \frac{25 \cdot 1000}{100} = 250 \text{ г.}$$

Считаем количество молей:

$$N = \frac{250}{98} = 2,56 \text{ моль.}$$

Следовательно, моляльность = 2,56 моль

Пример 2

Вычислить молярность 48%-ного раствора серной кислоты. Плотность данного раствора равна $1,38 \text{ г/см}^3$.

Из таблицы:

$$M = \frac{10 \cdot A \cdot p}{M_B} = \frac{10 \cdot 48 \cdot 1,38}{98} = 6,76 \text{ моль/ литр}$$

Пример 3

Имеется 6,037 н раствор соляной кислоты. Плотность раствора – $1,10 \text{ г/см}^3$. Выразить концентрацию данного раствора в %.

Из таблицы:

$$A = \frac{N \cdot \Xi}{10 \cdot p} = \frac{6,037 \cdot 36,5}{10 \cdot 1,10} = 20,04\% \text{ (г/100 г раствора);}$$

$$\Xi_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} / 1 = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г.}$$

Пример 4

Вычислить моляльность 10 н раствора серной кислоты. Плотность раствора равна $1,29 \text{ г/см}^3$.

Из таблицы:

$$C_m = \frac{1000 \cdot M \cdot \Xi}{(1000 \cdot p - N \cdot \Xi) \cdot M_B} = \frac{1000 \cdot 10 \cdot 49}{(1000 \cdot 1,29 - 10 \cdot 49) \cdot 98} = \frac{4,9 \cdot 10^5}{7,84 \cdot 10^4} = 6,25 \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } H_2O} ;$$

$\Xi = 49 \text{ г (см. пример 1)}$, $M (H_2SO_4) = 98 \text{ г (см. пример 1)}$.

Равновесие «жидкость – пар»

Наиболее простая зависимость выражается законом Рауля-Генри: парциальное давление насыщенного пара любого компонента раствора пропорционально его мольной (молярной) доле:

$$p_i = p_i^* \cdot N_i$$

Если раствор состоит из двух компонентов и один из них нелетуч (например, растворенное вещество), то давление пара над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем (p_0):

Измерение температур кипения и замерзания растворов

Температура кипения раствора связана с концентрацией растворенного вещества соотношением:

$$T_{\text{кип. раствора}} - T_{\text{кип. растворителя}} = E \cdot C_m$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная; зависит от природы растворителя и равна изменению температуры кипения 1 моляльного раствора по сравнению с чистым растворителем; C_L – моляльная концентрация (моляльность).

Температура замерзания раствора связана с концентрацией растворённого вещества соотношением:

$$T_{\text{зам. растворителя}} - T_{\text{зам. раствора}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

где $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная; зависит от природы растворителя и равна изменению температуры замерзания 1 моляльного раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя;

C_m – моляльная концентрация (моляльность).

Осмотическое давление (π) раствора

Связано с концентрацией растворенного вещества соотношением, аналогичным уравнению Менделеева-Клапейрона для идеального газа:

$$\pi = \frac{m}{M} \pi \cdot RT = C_M RT,$$

где C_M – молярная концентрация;

R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Поскольку изменение температуры кипения и замерзания растворов не зависит от природы растворенного вещества, а только от концентрации, то молекулярную массу растворенного вещества можно найти по уравнению:

$$M = \frac{1000 \cdot E \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T};$$

где M – масса моля растворенного вещества;

E – соответственно E_{Δ} или $K_{кр}$;

m_2 – масса растворенного вещества, г;

m_1 – масса растворителя, г;

ΔT – изменение температуры кипения или замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Примеры решения задач

Пример 1

Найти температуру кипения 10%-ного раствора глицерина в воде, если $E_{\Delta} = 0,52$.

Решение

$$T_{\text{кип. раствора}} - T_{\text{кип./}} = E_{\Delta} \cdot C_L$$

Пересчитываем концентрацию:

$$C_m = \frac{1000 \cdot A}{(100 - A) M_{\text{глиц}} \cdot \text{Моль}} = \frac{1000 \cdot 10}{(100 - 10) \cdot 92} = 1,21$$

1000 г растворителя

$$M_{\text{глиц}} (C_3H_5(OH)_3) = 3 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 3(16 + 1) = 92 \text{ г};$$

$$T_{\text{кип. раствора}} = T_{\text{кип. H}_2\text{O}} + E_{\Delta} \cdot C_L$$

$$T_{\text{кип. раствора}} = 373 + 0,52 \cdot 1,21 = 373,62 \text{ К или } 100,62^{\circ}\text{С}.$$

Пример 2

Найти температуру замерзания 5%-ного раствора глюкозы в воде, если $K_{\text{кр}} = 1,86$.

$$T_{\text{зам. воды}} - T_{\text{зам. раствора}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m;$$

$$T_{\text{зам. раствора}} = T_{\text{зам. воды}} - K_{\text{кр}} \cdot C_m;$$

Пересчитаем концентрацию:

$$C_m = \frac{1000 \cdot A}{(100 - A) \cdot M_{\text{глюкозы}}} = \frac{1000 \cdot 5}{(100 - 5) \cdot 180} = 0,29 \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г H}_2\text{O}};$$

$$M_{\text{глюкозы}} = (C_6(H_2O)_6) = 6 \cdot 12 + 6(2 + 16) = 180 \text{ г}; \quad T_{\text{зам. раствора}} = 273 - 1,86 \cdot 0,29 = 273 - 0,54 = 272,46 \text{ К или } 0,54^{\circ}\text{С}.$$

Пример 3

При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура замерзания последнего понизилась на $1,73^{\circ}\text{С}$. Из скольких атомов состоят молекулы серы в растворе ($K_{\text{кр}} = 5,5$)?

Решение: $M = \frac{1000 \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_{\text{сх}}}{m_{\text{бензола}} \cdot \Delta T};$

$$M = \frac{1000 \cdot 5,5 \cdot 3,24}{40 \cdot 1,73} = 257,5;$$

$$n = \frac{M_{\text{сх}}}{M_S} = \frac{257,5}{32} \approx 8$$

Ответ. Молекула серы в бензоле состоит из 8 атомов.

Пример 4

Определить молекулярную массу растворенного вещества, если раствор, содержащий 48 г растворённого вещества в литре, при 20⁰С обладает осмотическим давлением 3,1 бар?

Решение:

$$\pi = \frac{m}{M} RT, \text{ тогда } M = \frac{m}{\pi} RT ;$$

$m = 48 \text{ г} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$, $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{град}$;

$T = 293 \text{ К}$. $\pi = 3,1 \text{ бар} = 3,1 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$;

$$M = \frac{4,8 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 293}{3,1 \cdot 1,013 \cdot 10^5} = \frac{4,8 \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot 10^{-4}}{3,14} =$$

$3722 \cdot 10^{-4} \approx 0,372 \text{ кг} = 372 \text{ г}$

Ответ. Молекулярная масса растворенного вещества равна 372 а.е.м.

Задание 5 к контрольной работе

5.1. Не вычисляя величин осмотического давления, ответить: какой раствор обладает большим осмотическим давлением – содержащим в литре 5 г нафталина C_{10}H_8 или 5 г антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$?

5.2. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 литре 3,1 г анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) при 21⁰ С равно 0,81 бар. Определить молекулярную массу анилина.

5.3. Сколько граммов этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ нужно растворить в 150 см³ воды, чтобы осмотическое давление этого раствора при 20⁰С было равно 2 бар?

5.4. Определить молекулярную массу растворенного вещества, если раствор, содержащий 24 г

растворенного вещества в 1 литре, при 17°C обладает осмотическим давлением, равным 9,64 бар?

5.5. Сколько молей неэлектролита должен содержать 1 литр раствора, чтобы осмотическое давление при 0°C равнялось 3 бар?

5.6. Из скольких атомов состоит молекула йода в спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, если температура кипения этилового спирта $78,3^{\circ}\text{C}$, повышается до $78,59^{\circ}\text{C}$ при растворении йода массой 6,35 г в спирте массой 100 г?

5.7. При растворении 30 г хлороформа CHCl_3 в 800 г диэтилового эфира $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, температура кипения последнего повысилась на $0,635^{\circ}\text{C}$.

Вычислить значение молекулярной массы хлороформа ($E_3 = 2,02$).

5.8. Сколько сахара $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$ надо растворить в 200 г воды, чтобы понизить температуру замерзания на 2°C ($K_{\text{кр}} = 1,86$).

5.9. Температура замерзания чистого бензола C_6H_6 $5,5^{\circ}\text{C}$, а раствора содержащего 0,4482 г камфары в 61,1 г бензола $5,254^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу камфары в бензоле ($K_{\text{кр}} = 5,1$).

5.10. В каком весовом отношении надо смешать воду и глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, чтобы получить смесь, замерзающую при -10°C ?

5.11. Какой из растворов будет замерзать при более низкой температуре, 0%-ный раствор глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ или 10%-ный раствор глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Дать мотивированный ответ, не производя вычислений.

5.12. Сколько глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ нужно добавить к 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до -10°C ($K_{\text{кр}} = 1,86$)?

5.13. Какова концентрация водного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, если он замерзает при -2°C ($K_{\text{кр}} = 1,86$)?

5.14. Имеются 10%-ные водные растворы мочевины, глицерина и фруктозы. В какой последовательности будут закипать эти растворы при постепенном нагревании их. Дать обоснованный ответ, не производя вычислений (мочевина – $\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$, глицерин – $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, фруктоза – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

5.15. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ нужно добавить к 150 г воды, чтобы раствор закипел при 102°C ($E_\Sigma = 0,52$).

5.16. При растворении 12,96 г серы в 160 г бензола C_6H_6 температура кипения последнего повысилась на $0,81^\circ\text{C}$. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе ($E_\Sigma = 2,57$)?

5.17. При какой температуре будет кипеть 30%-ный раствор сахара $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$ в воде ($E_\Sigma = 0,52$)?

5.18. Определить концентрацию сахара $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$ в растворе, если раствор закипает при 103°C ($E_\Sigma = 0,52$).

5.19. Вычислить давление пара 10%-ного раствора анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в эфире $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 20°C . Давление пара чистого эфира равно $5,89 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

5.20. В 100 г раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле C_6H_6 содержится 30 г нафталина. Вычислить давление пара данного раствора при 40°C . Давление пара бензола равно $2,4 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

5.21. Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ надо растворить в 80 г воды при 25°C , чтобы понизить давление пара на $2,6 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$?

5.22. Вычислить давление пара 2%-ного раствора хлористого натрия при 100°C . Степень диссоциации соли в растворе принять равной единице.

5.23. В 300 г водного раствора содержится 68,4 г сахара $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$. Вычислить давление пара этого

раствора при 30°C , если давление паров воды $4,2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

5.24. Вычислить давление пара раствора 12,8 г нафталина C_{10}H_8 в 180 г бензола C_6H_6 при 20°C . Давление паров бензола равно $9,95 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$.

5.25. Вычислить давление пара 10%-ного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 25°C . Давление паров воды при данной температуре равно $3,1 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$.

Тема 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Водные растворы электролитов (солей, кислот, оснований) не подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля. Так, растворы этих веществ имеют завышенное осмотическое давление, более повышенные точки кипения и более пониженные точки замерзания, чем следует из расчетов по соответствующим формулам Вант-Гоффа и Рауля. Для того чтобы свойства растворов электролитов удовлетворительно описывались законами Вант-Гоффа и Рауля был введен поправочный коэффициент i , так называемый *изотонический коэффициент*. Если для неэлектролитов

$$P_{\text{осм}} = CRT, \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}}C, \quad \Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}}C$$

то для растворов электролитов

$$P_{\text{осм}} = iCRT, \quad \Delta t_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}}C, \quad \Delta t_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}}C$$

Между изотоническим коэффициентом i и степенью диссоциации α существует определенная связь:

$$i = 1 + (n - 1) \alpha,$$

где n — число ионов, на которое распадается молекула электролита.

Пользуясь этой формулой, можно рассчитать степень диссоциации различных электролитов по осмотическому давлению, по понижению точки замерзания или по повышению точки кипения их растворов. Наоборот, зная степень диссоциации растворенного электролита и концентрацию раствора, нетрудно рассчитать для него любую из указанных величин.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в любом растворе при данной температуре (22°C) остается постоянным и равным 10^{-14} г-ион/л. Это произведение называется ионным произведением воды:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л.

В кислой среде $[H^+] > [OH^-]$.

В щелочной среде $[H^+] < [OH^-]$.

Для количественной характеристики среды обычно приводят не концентрацию водородных ионов, а применяют условный показатель, обозначенный через рН и называемый водородным показателем. Он представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации $[H^+]$

Величина $pH = -\lg[H^+]$ является характеристикой, показывающей концентрацию протонов в растворах:

в нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л ; $pH = 7$,

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

в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л ; $pH > 7$

В разбавленных растворах сильных кислот, в которых степень диссоциации (α) равна единице, концентрация водородных ионов равна общей концентрации кислот.

В растворах слабых кислот концентрация ионов меньше общей концентрации вещества и по мере разбавления раствора приближается к ней. Поэтому

$$[H^+] = \alpha C_0,$$

где C_0 - общая концентрация кислоты.

Так как кислотные свойства обусловлены ионами водорода, в растворе слабой кислоты только та ее часть является активной, которая распалась на ионы. Таким образом, активная кислотность определяется активностью (концентрацией) водородных ионов и характеризуется величиной рН. (или активности) водородных ионов: $pH = -\lg[H^+]$ или $pH = -\lg a_{H^+}$.

Водородные и гидроксильные ионы занимают особое место среди других ионов благодаря резко выраженному влиянию их на физико-химические свойства веществ и течение многих химических реакций. Многие процессы в живых организмах протекают при определенном значении рН. Например, желудочный сок человека имеет рН 0,9—1,5. Повышение или понижение кислотности желудочного сока вызывает патологические изменения в организме. Поэтому для людей с такими заболеваниями важно учитывать значение рН продуктов питания.

Все ферментативные процессы идут при определенных значениях рН; так, сахараза дрожжей проявляет максимум активности при рН 5, амилаза слюны — при рН 6,8 и т. д. Многие технологические процессы идут успешно только в кислой среде: хлебопечение, пивоварение, переработка плодов и овощей, дубление и т. п. Значение рН приходится учитывать и в кулинарных процессах. Например, в кислых средах плохо разваривается картофель, «свертывается» молоко. От величины рН зависит коррозионная стойкость металлов, что следует

учитывать при использовании металлического инвентаря и оборудования.

Буферные растворы. Растворы, способные устойчиво сохранять значение pH при добавлении к ним кислот или щелочей, называются *буферными*. Они состоят из двух компонентов: слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли.

Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, если количество прибавляемых к раствору кислоты или основания не превышает предельной величины, называемой *буферной емкостью*. Буферная емкость зависит от концентрации буферного раствора него состава.

Буферное действие свойственно смеси NH_4Cl и NH_4OH , некоторым почвенным растворам, тканевым жидкостям, крови. Буферными веществами крови являются белок гемоглобин и минеральные соединения: карбонатный буфер $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3$ и фосфатный буфер $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Чтобы изменить pH сыворотки крови до 8,2, необходимо добавить щелочи в 10 раз больше, чем к воде, а чтобы изменить pH крови до 4,4, нужно добавить соляной кислоты в 327 раз больше, чем к воде.

Буферные растворы применяют в технологических процессах и лабораторных исследованиях в тех случаях, когда необходимо поддерживать определенное значение pH среды.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется ионным произведением воды? В каких пределах изменяется концентрация водородных и гидроксильных ионов в разбавленных водных растворах? Определите концентрацию ионов

гидроксила, если концентрация ионов водорода равна $1,27 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2. Изменится ли ионное произведение воды при повышении температуры? при приливании к раствору щелочи? кислоты?

3. Изменится ли и как рН раствора при повышении температуры? при приливании к раствору щелочи или кислоты?

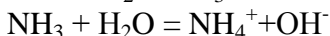
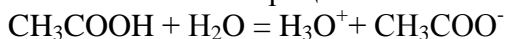
4. Сравните величины степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита. Какая более полно оценивает его способность к диссоциации?

5. Как находят степень и константу диссоциации криоскопическим методом?

6. Концентрация водородных ионов в водном растворе равна $5,3 \times 10^{-5}$ г-ион/л. Вычислите величину рН, концентрацию гидроксильных ионов и определите реакцию среды.

7. Используя понятие об активности, найти рН в 0,1 н растворе соляной кислоты; коэффициент активности равен 0,796.

8. Дайте определение кислот и оснований на основе теории электролитической диссоциации и на основе протилитической теории. Укажите на основе этих теорий кислоты и основания в процессах:



10. Какие растворы называют буферными? В чем сущность буферного действия?

11. Что называется буферной емкостью? От чего зависит буферная емкость?

Примеры решения задач

Пример 1. $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ г-ион/л. Вычислить $[\text{H}^+]$, pH и pOH.

Решение. $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, отсюда

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-9} = 9 \quad (\text{pH} > 7 - \text{среда щелочная})$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 9 = 5$$

Ответ: $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ г-ион/л; pH=9; pOH=5.

Пример 2. Вычислить pH 0,05 н раствора сильной одноосновной кислоты.

Решение. Так как кислота диссоциирована полностью и её концентрация невелика, поэтому в этом растворе активная концентрация будет равна имеющейся концентрации. Отсюда $[\text{H}^+] = 0,05$ моль/л, тогда

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,05 = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 5 + \lg 10^{-2}) = -0,70 + 2 = 1,3$$

Ответ: pH = 1,3

Пример 3. Вычислить pH буферного раствора, состоящего из 10 мл 0,1 М раствора CH_3COONa . Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.

Решение. pH буферной смеси, состоящей из слабой кислоты и ее щелочной соли, рассчитываем по формуле: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg[\text{соль}] - \lg[\text{кислота}]$,

$$\text{тогда } \text{pH} = -\lg 1,85 \cdot 10^{-5} + \lg (90 \cdot 0,1) - \lg (10 \cdot 0,1) = -(\lg 1,85 + \lg 10^{-5}) + \lg 9 - \lg 1 = -0,27 + 5 + 0,95 - 0 = 5,68$$

Ответ: pH (буферной смеси) = 5,68 (слабо кислая среда).

Задание 6 для контрольной работы

- 6.1. Вычислить осмотическое давление 0,1 М раствора хлорида калия при 20°C, изотонический коэффициент которого равен 1,92.
- 6.2. Определить осмотическое давление 0,01 М раствора бинарного электролита при 20°C, степень электролитической диссоциации которого равна 32%.
- 6.3. При какой температуре будет замерзать 1%-й водный раствор хлористого натрия, изотонический коэффициент которого равен 1,93?
- 6.4. Определить степень электролитической диссоциации 0,1 М раствора уксусной кислоты при 18°C, понижение температуры замерзания которого 0,189°C.
- 6.5. Что называют ионным произведением воды? В каких пределах измеряют концентрацию водородных и гидроксильных ионов в разбавленных водных растворах?
- 6.6. Концентрация водородных ионов в водном растворе равна $5,3 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Вычислить величину рН, концентрацию гидроксильных ионов и определить реакцию среды.
- 6.7. Что такое рН? Определить величину рН 0,1 н раствора соляной кислоты.
- 6.8. В каких пределах изменяется величина рН в разбавленных водных растворах? Привести значение рН в нейтральной, кислой и щелочной средах.
- 6.9. Концентрация водородных ионов в растворе равна $2,4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Вычислить величину рН, концентрацию гидроксильных ионов и определить реакцию среды.
- 6.10. Величина рН водного раствора равна 4,75. Определить концентрацию водородных и гидроксильных ионов и реакцию среды.

- 6.11. Какие растворы называют буферными? В чем сущность буферного действия?
- 6.12. Что называется буферной емкостью? От чего зависит буферная емкость?
- 6.13. Вычислить pH буферного раствора, состоящего из равных объемов CH_3COOH и CH_3COONa одинаковой концентрации. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $7,6 \cdot 10^{-5}$.
- 6.14. В каком соотношении надо взять растворы CH_3COOH и CH_3COONa одинаковой концентрации, чтобы получить буферный раствор с величиной pH, равной 4,75? Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.
- 6.15. Вычислить pH ацетатной буферной смеси, состоящей из 2 и 1 н CH_3COOH и 8 мл 1 н CH_3COONa . Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.
- 6.16. Вычислить pH фосфатной смеси, состоящей из 6 мл KH_2PO_4 (в качестве кислоты) и 4 мл K_2HPO_4 (в качестве соли) одинаковой концентрации. Константа электролитической диссоциации H_2PO_4^- при 25°C равна $1,54 \cdot 10^{-7}$.
- 6.17. Определить концентрации ионов гидроксила в растворе вещества, если при 35°C $pK_b = 13,72$, а $\text{pH} = 7,34$.
- 6.18. Во сколько раз концентрация водородных ионов в растворе с $\text{pH} = 7,36$ больше, чем в растворе, имеющем $\text{pH} = 7,53$?
- 6.19. Чему равна буферная емкость буферного раствора, если на титрование 5 мл его пошло 4 мл 0,1 н HCl ? Сдвиг $\text{pH} = 3$.

6.20. К 100 мл буферного раствора для изменения рН от 7,36 до 7,0 надо добавить 3,6 мл 0,5 н соляной кислоты. Вычислить буферную емкость по кислоте.

6.21–6.25. Сделайте расчеты величин рН по данным в таблице концентрациям или величин концентраций вещества по данным в таблице величинам рН. Расчеты сделайте для всех столбцов таблицы, относящихся к вашему варианту. Коэффициент активности в растворах сильных электролитов = 1.

№ задачи	Вещество	C,	C_H^+	C_{OH^-}	pH	pOH
6.21	HCl NaOH	10^{-2}			10,5	
6.22	HNO ₃ NH ₄ OH	10^{-4}		10^{-3}		
6.23	CH ₃ COOH KOH	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-9}			
6.24	CH ₃ COOH NaOH	$9,5 \cdot 10^{-2}$			12	
6.25	HNO ₂ KOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}			

Тема 7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

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

Современное применение электрохимии чрезвычайно разнообразно: от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными заболеваниями, до водородных топливных

элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли.

Электрохимия находит применение для получения горючих веществ, например, водорода, под действием солнечного света с помощью «фотоэлектрохимической» системы, для очистки воды, анализа окружающей среды, для регулирования содержания в мозговых тканях веществ, которые ответственны за возникновение таких заболеваний, как, например, болезнь Паркинсона.

Основные вопросы по теме

1. Возникновение электродного потенциала на границе металл-электролит.
2. Уравнение Нернста.
3. Стандартный электродный потенциал.
4. Электроды первого и второго рода.
5. Уравнение Нернста для этих электродов.
6. Водородный электрод.
7. Гальванические цепи.
8. ЭДС гальванического элемента.

Вопросы для ссамоконтроля

1. Как возникает и от чего зависит электродный потенциал на границе металл – раствор?
2. Какие виды электродов вам известны?
3. Что такое «электроды сравнения»?
4. Как выглядит уравнение Нернста применительно к каждому виду электродов?
5. Что такое ЭДС?
7. Чем отличается гальванический элемент от аккумулятора?

8. Где используются гальванические элементы и аккумуляторы?

Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли, вычисляется по уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

если раствор разбавлен, то

$$a_{\text{Me}^{+}} \approx C_{\text{Me}^{+}}$$

Для 25 °C принимает вид

$$\frac{e_{\text{Me}}}{\text{Me}^{+}} = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{Me}^{+}}$$

где n – число электронов в элементарной реакции (например, $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ n=2);

e_0 – стандартный электродный потенциал, определяемый при условии

$a_{\text{Me}^{+}} = 1$, $T = 298\text{K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (1 атм) (см. табл. 6);

$C_{\text{Me}^{+}}$ – концентрация, $\frac{\text{м-ЭКВ}}{\text{л}}$.

ЭДС – разность равновесных электродных потенциалов

$$E = e_1 - e_2 (\text{В}).$$

При вычислении ЭДС из большего потенциала вычитается меньший, так как по определению ЭДС – величина положительная.

Примеры решения задач

Пример 1

Вычислить электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из Ag/Ag^{+} ($C_{\text{M}} = 0,01$ моль/л) и Cd/Cd^{2+} ($C_{\text{M}} = 0,05$ моль/л).

Напишите протекающую реакцию. Стандартные потенциалы взять из таблицы.

Решение

$$e_{\frac{Ag}{Ag^+}} = e_0 + \frac{0,058}{n} \lg C_{Ag^+} = +0,799 + 0,058 \cdot 1$$

$$0,01 = 0,799 + 0,058 \cdot (-2) = 0,683(\text{В}),$$

$$C_{Ag^+} = C_M = 0,01 \frac{\text{м-ЭКВ}}{\text{л}}.$$

$$e_{\frac{Cd}{Cd^{2+}}} = \frac{0,058}{2} \lg C_{Cd^{2+}} = -0,402 + 0,029 \cdot \lg 0,1 = -0,402 + 0,029 \cdot (-1) = -0,431(\text{В}),$$

$$C_{Cd^{2+}} = 2 \cdot C_M = 0,1 \frac{\text{м-ЭКВ}}{\text{л}} \text{ (см. тему 5).}$$

Вычисляем ЭДС:

$$E = e_{\frac{Ag}{Ag^+}} - e_{\frac{Cd}{Cd^{2+}}} = 0,683 - (-0,431) = 1,114 \text{ В.}$$

На серебряном электроде идет процесс восстановления:
 $Ag^+ + \bar{e} = Ag^0$

На кадмиевом электроде идет процесс окисления: $Cd^0 - 2\bar{e} = Cd^{2+}$.

Суммируем оба процесса с учетом коэффициентов:
 $2Ag^+ + 2\bar{e} + Cd^0 - 2\bar{e} = 2Ag^0 + Cd^{2+};$

окончательно $2Ag^+ + Cd^0 = 2Ag^0 + Cd^{2+}$.

Задание 7 к контрольной работе

Вычислить электродвижущую силу окислительно-восстановительного элемента, составленного из двух полуэлементов А и В. Напишите протекающую в нем реакцию. Стандартные потенциалы взять из табл. 6.

№ п/п	Полуэлемент А	Концентрация С моль/л	Полуэлемент В	Концентрация С моль/л
7.1	Ag/AgNO ₃	0,10	Zn/ZnSO ₄	0,20
7.2	Ag/AgNO ₃	0,20	Zn/ZnSO ₄	0,30
7.3	Ag/AgNO ₃	0,30	Zn/ZnCl ₂	0,10
7.4	Ag/AgNO ₃	0,50	Zn/Zn(NO ₃) ₂	0,20
7.5	Cd/Cd(NO ₃) ₂	0,20	Zn/Zn(NO ₃) ₂	0,30
7.6	Cd/Cd(NO ₃) ₂	0,70	Zn/Zn(NO ₃) ₂	0,10
7.7	Cd/Cd(NO ₃) ₂	0,80	Zn/ZnSO ₄	0,50
7.8	Cd/Cd SO ₄	0,05	Ni/NiSO ₄	0,70
7.9	Cd/Cd SO ₄	0,20	Ni/NiSO ₄	0,30
7.10	Cd/Cd SO ₄	0,02	Ni/NiSO ₄	0,05
7.11	Cu/CuSO ₄	0,50	Cd/Cd (NO) ₃	0,05
7.12	Cu/CuSO ₄	0/01	Cd/Cd (NO) ₃	0,20
7.13	Cu/CuCl ₂	2,00	Cd/Cd SO ₄	0,30
7.14	Cu/CuCl ₂	0,20	Pb/Pb (NO ₃) ₂	0,03
7.15	Cu/CuCl ₂	0,06	Pb/Pb (NO ₃) ₂	0,20
7.16	Cu/CuCl ₂	0,02	Pb/Pb (NO ₃) ₂	0,30
7.17	Fe/FeSO ₄	0,2	Ni/NiSO ₄	0,02
7.18	Fe/FeSO ₄	0,02	Cu/CuSO ₄	0,3
7.19	Ni/NiSO ₄	0,10	Co/Co (NO) ₃	0,05

7.20	Ni/NiSO ₄	0,20	Cu/Cu (NO) ₃	0,01
7.21	Zn/ZnSO ₄	0,01	Ag/AgNO ₃	0,01
7.22	Zn/ZnSO ₄	0,02	Ag/AgNO ₃	0,02
7.23	Zn/ZnCl ₂	0,05	Ag/AgNO ₃	0,30
7.24	Zn/ZnCl ₂	0,01	Ni/NiSO ₄	0,50
7.25	Zn/ZnCl ₂	0/03	Ni/Ni (NO)) ₃	0,10

Таблица 6
Стандартные электродные потенциалы при
25⁰С

Электрод	Электродный процесс	Стандартный потенциал (в)
Ag/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0$	+ 0,799
Cd/Cd ²⁺	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	- 0,402
Co/Co ²⁺	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^0$	- 0,270
Cu/Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+ 0,340
Ni/Ni ²⁺	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^0$	- 0,240
Pb/Pb ²⁺	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^0$	- 0,126
Zn/Zn ²⁺	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^0$	- 0,760

Приемы нашей кулинарной техники имеющей место на кухне, являются ни чем иным как практическим применением коллоидной химии.

Бехгольд

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Предмет коллоидной химии. Понятие о дисперсных системах и их классификация. Особенности коллоидных систем, методы их получения и очистки. Высокомолекулярные соединения (ВМС), сходство и различия растворов ВМС и дисперсных систем.

Коллоидная химия - это физикохимия гетерогенных систем, содержащих чаще всего 2 фазы. Одна фаза представляет собой высокодисперсные мельчайшие частицы вещества (агрегат из обычных молекул), или макромолекулы ВМС, и называется **дисперсной фазой**. Другая фаза, в которой распределены агрегаты дисперсных частиц или молекул, называется **дисперсионной средой**. Условием образования таких коллоидных систем (коллоидного состояния вещества) является нерастворимость одной фазы в другой.

Дисперсная фаза, состоящая из множества мельчайших частиц, имеет очень большую удельную поверхность раздела с дисперсионной средой.

Особые свойства поверхности раздела обуславливают специфические особенности дисперсных систем, что и является причиной выделения данной области знания в отдельную науку - коллоидную химию.

Основные отличительные особенности коллоидных систем от истинных растворов следующие:

1) способность к рассеиванию света;

2) медленная диффузия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде;

3) способность к диализу;

4) агрегативная неустойчивость дисперсной фазы, проявленная в виде выделения частиц из дисперсионной среды при добавлении к системе электролитов или под влиянием других внешних воздействий.

Гетерогенные высокодисперсные (ультрамикрогетерогенные) коллоидные системы характеризуются размерами частиц дисперсной фазы в интервале 10^{-5} - 10^{-7} см. Ниже этого интервала происходит переход от агрегатов к отдельным молекулам, т.е. к истинным растворам. При диаметре частиц более 10^{-5} см грубодисперсные системы называются микрогетерогенными. Это порошки, суспензии, эмульсии, пены и др. Микрогетерогенные системы в соответствии с проявляемыми ими свойствами также относятся к коллоидным, хотя подвижность таких крупных частиц в дисперсионной среде резко снижена.

Отметим, что для названия систем, степень дисперсности частиц у которых лежит в ультрамикрогетерогенной коллоидной области, используется общий термин - **золь**.

Если в жидкости распределена твердая фаза, то система (Т/Ж) называется **суспензией** или **коллоидным раствором** (в зависимости от интервала размера частиц). Если фаза и среда - **жидкости**, то система (Ж/Ж) называется **эмульсией**, а в случае газообразной дисперсионной среды система (Ж/Г, Т/Г) носит название **аэрозоль**.

Системы, в которых энергетическое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной проявляется слабо (например, частицы

металлов или галогенидов серебра в воде), называются **лиофобными** (или в водной среде - **гидрофобными**, т.е. не любящими воду).

Если же в дисперсной системе интенсивность молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз является сильно выраженной (например, в растворах ВМС, белков), то такие системы называются **лиофильными** (или в водной дисперсионной среде - **гидрофильными**, т.е. любящими воду). Коллоидными свойствами могут обладать системы как с неорганогенными, так и с органогенными фазовыми компонентами.

Тема 8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Вопросы для самопроверки

1. Понятие об адсорбции. Природа адсорбционных сил.
2. Связь между адсорбцией и поверхностной энергией. Уравнение Гиббса (вывод уравнения).
3. Поверхностно-активные вещества и их слои на поверхности полярных (воды) и неполярных (бензола) жидкостей.
4. Изотерма адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра (вывод уравнения).
5. Ионообменная адсорбция.
6. Роль обменной адсорбции в жизни растений и почвы.
7. Молекулярная адсорбция из растворов. Причины различной адсорбционной способности молекул.
8. Ионная и ионообменная адсорбция. Причины различной адсорбционной способности ионов.

9.Хроматографический анализ, разработанный Цветом. Принцип метода.

10.Различные виды хроматографического анализа. Методика их проведения.

Задание 8 к контрольной работе

8.1. Что называется адсорбцией? Чем она обусловлена и какими уравнениями описывается?

8.2. В чем состоят особенности строения молекул ПАВ и ПИВ и их адсорбция?

8.3. Чем отличается физическая адсорбция от хемосорбции?

8.4. Перечислите особенности ионной адсорбции. Как она зависит от размеров и зарядов ионов?

8.5. Какие методы получения дисперсных систем вы знаете?

10.6. Какие оптические методы используют для определения размеров частиц дисперсной фазы?

8.7. Какие явления называются электрокинетическими? Перечислите их, пояснив сущность протекающих процессов.

8.8. Изобразить процесс деминерализации воды с помощью ионитов.

8.9. Вычислить по уравнению Лэнгмюра Γ при 292°K для следующих концентраций растворов изоамилового спирта (моль/л): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. $\Gamma_{\max} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ моль/см², $K = 42$.

8.10. Описать адсорбцию на жидкой поверхности и привести соответствующее уравнение.

8.11. Написать уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейдлиха. Объяснить значение входящих в них величин. Дать графическое изображение

зависимости адсорбции от концентрации при постоянной температуре.

8.12. В чем сущность обменной адсорбции? Что такое катиониты и аниониты? Написать уравнение ионного обмена с использованием катионитов и анионитов.

8.13. Дать определение поверхностной энергии и поверхностного натяжения.

8.14. Описать адсорбцию на жидкой поверхности и привести соответствующее уравнение.

8.15. Какие вещества называют поверхностно-активными и поверхностно-неактивными? Привести примеры.

8.16. В чем заключается правило Дюкло-Траубе? Проиллюстрировать его примерами.

8.17. Применение суспензий в пищевой промышленности.

10.18. Какие системы называются эмульсиями? Как они классифицируются и где применяются?

8.19. Какие вы знаете факторы устойчивости пены? Как можно предотвратить образование пены в технологическом процессе?

8.20. Какими методами можно разрушать аэрозоли?

8.21. Что такое «порошок»? Как получают и как классифицируют?

8.22. Какую адсорбцию называют специфической (избирательной)? В чем заключается правило Панета-Фаянса? Привести примеры лиотропных рядов ионов.

8.23. В чем сущность хроматографии? Каково ее практическое значение?

8.24. Чем отличается эластичный студень от хрупкого геля? Что такое «тиксотропия»?

8.25. Почему гидрофобные вещества (уголь, графит) лучше адсорбируют поверхностно-активные вещества

из водных растворов, а гидрофильные (фолинагель) - из углеводородных?

Тема 9. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Примеры решения задач

Пример 1

Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешении равных объемов растворов:

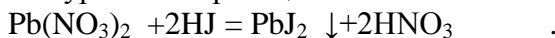
а) 0,001 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0005 н HJ ;

б) 0,01 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 0,02 н HJ .

Определить, какой из двух электролитов (K_2SO_4 или CaCl_2) будет иметь меньший порог коагуляции.

Решение:

1. Пишем уравнение реакции:



При заданных концентрациях будет избыток $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В результате реакции в растворе останутся следующие ионы: Pb^{2+} , H^+ , NO_3^- .

Твердые частицы PbJ_2 будут составлять ядро мицеллы золя. Поскольку неизвестно, сколько молекул PbJ_2 составят ядро, то ставят коэффициент m . Таким образом, **ядро** – $m \text{PbJ}_2$. В соответствии с правилом избирательной адсорбции ионов Пескова-Фаянса на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы Pb^{2+} . Сколько – неизвестно, поэтому ставят коэффициент n .

Поэтому **адсорбционный слой** состоит из $n \text{Pb}^{2+}$. В результате адсорбции ядро приобретает положительный заряд (равный $+2n$). За счет электрического взаимодействия положительно заряженному ядру будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, т.е. NO_3^- ; образуется слой противоионов. Известно (см.

учебник), что полной компенсации заряда ядра в слое противоионов не происходит. Поэтому ставят коэффициент $2(n-x)$. Впереди коэффициент 2, так как для нейтрализации одного иона Pb^{2+} необходимо два иона NO_3^- .

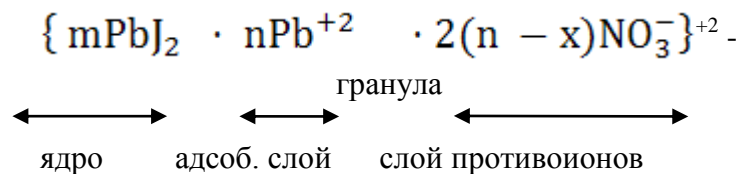
Слой противоионов $2(n-x) NO_3^-$.

Сумма зарядов адсорбционного слоя и слоя противоионов будет составлять заряд гранулы:

$$(+2) \cdot n + (-1) \cdot (2) \cdot (n - x) = +2n - 2n + 2x = +2x.$$

Окончательная нейтрализация заряда адсорбционного слоя ионов происходит в диффузионном слое ионов. Поскольку заряд гранулы $+2x$, то для нейтрализации понадобится $2 \cdot x$ отрицательно заряженных ионов NO_3^- .

В итоге *диффузионный слой* $2x NO_3^-$. Составляем формулу мицеллы золя:



В соответствии с правилом Шульце-Гарди:

- 1) коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду гранулы;
- 2) чем выше заряд иона, тем выше его коагулирующая способность.

Коагулировать этот золь будут отрицательно заряженные ионы. Выше заряд у ионов SO_4^{2-} . Поэтому меньший порог коагуляции будет иметь K_2SO_4 .

В результате реакции при заданных концентрациях, в растворе останутся ионы: H^+ , J^- , NO_3^- .

Ядро – mPbJ_2 .

В соответствии с правилом Пескова-Фаянса будут адсорбироваться ионы J^- .

Адсорбционный слой - $n \text{ J}^-$.

Слой противоионов $(n - x)\text{H}^+$.

Заряд гранулы $(-1) \cdot n + (+1)(n - x) = -x$.

Диффузионный слой $x \cdot \text{H}^+$.

Составим схему строения мицеллы золя:

$\{ \text{mPbJ}_2 \quad n\text{J}^- \quad (n - x)\text{H}^+ \}^{-x} x\text{H}^+$

В соответствии с правилом Шульце – Гарди этот золь будут коагулировать положительно заряженные ионы. Выше заряд у иона Ca^{2+} . Поэтому меньше порог коагуляции будет иметь CaCl_2 .

Задание 9 к контрольным работам

Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешении равных объемов растворов А и В разных концентраций. Напишите и объясните формулу мицеллы золя и схему ее строения. Определите, какой из двух электролитов будет иметь меньший порог коагуляции.

№ п/п	Раствор А	Раствор В	Электролиты
9.1	0,003 н AgNO_3	0,002 н HJ	AlCl_3 , K_3PO_4
9.2	0,01 н AgNO_3	0,002 н HJ	MgCl_2 , K_2SO_4
9.3	0,003н AgNO_3	0,01 н H_2S	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4

9.4	0,005 H AgNO ₃	0,001 H KJ	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
9.5	0,008 H AgNO ₃	0,004 H HBr	Na ₂ SO ₄ , AlCl ₃
9.6	0,004 H AgNO ₃	0,008 H HBr	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
9.7	0,0007 H AgNO ₃	0,0001 H KBr	Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
9.8	0,0001 H AgNO ₃	0,0008 H KJ	AlCl ₃ , K ₂ SO ₄
9.9	0,001 H AuOH	0,003 H HBr	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄
9.10	0,09 H Ba(OH) ₂	0,05 H H ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ , BaCl ₂
9.11	0,002 H H ₂ S	0,0001 H Bi(OH) ₃	Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
9.12	0,001 H H ₃ PO ₄	0,002 H Bi(OH) ₃	K ₂ SO ₄ , BaCl ₂
9.13	0,005 H H ₂ SO ₄	0,003 H Ba(OH) ₂	AlCl ₃ , KCl
9.14	0,005 H H ₃ AsO ₃	0,003 H H ₂ S	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄
9.15	0,003 H H ₃ AsO ₃	0,005 H H ₂ S	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄
9.16	0,005 H Fe(NO ₃) ₂	0,008 H KOH	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄
9.17	0,002 H Pb(NO ₃) ₂	0,001 H H ₂ S	MgCl ₂ , CuCl ₂
9.18	0,005 H CdCl ₂	0,001 H H ₂ S	AlCl ₃ , K ₃ PO ₄
9.19	0,01 H Cd(NO ₃) ₂	0,03 H H ₂ S	Al(NO ₃) ₃ , Na ₂ SO ₄
9.20	0,003 H FeCl ₃	0,001 H NaOH	Al(NO ₃) ₃ , NiSO ₄
9.21	0,005 H Fe(NO ₃) ₂	0,008 H KOH	MgCl ₂ , K ₂ SO ₄

922	0,002 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,001 н H_2S	MgCl_2 , CuCl_2
9.23	0,001 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,0005 н H_2S	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4
9.24	0,002 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,001 н KJ	MgCl_2 , Na_2SO_4
9.25	0,001 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,003 н KJ	BaCl_2 , Na_2SO_4

ТЕМА 10 МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основные вопросы по теме

1. Эмульсии и пены; получение и разрушение.
2. Набухание и виды набухания. Степень набухания.
3. Гели (студни).
4. Влияние концентрации, температуры и посторонних электролитов на застуднение.
5. Синерезис и тиксотропия.
6. Аэрозоли; получение и разрушение.
7. Применение аэрозолей.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое «эмульсии» и «пены»?
2. Как получают и разрушают эмульсии и пены?
3. Что такое «полимер»?
4. Какие виды полимеров вам известны?
5. Каковы виды растворов ВМС (высокомолекулярных соединений)?
6. В чем принципиальное отличие коллоидного раствора от раствора ВМС?
7. Что такое «набухание»?
8. Что такое «гель», «студень»?
9. Что такое «синерезис»?

10. Что такое «тиксотропия»?

Набухание и растворение высокомолекулярных веществ

Растворению высокополимера предшествует его набухание. Набухание заключается в следующем: прежде чем перейти в раствор, полимер поглощает значительное количество низкомолекулярной жидкости – растворителя, увеличиваясь в объеме и весе.

Молекулы растворителя проникают в погруженный полимер. Это возможно потому, что цепочечные молекулы полимеров гибкие: их звенья, изгибаясь, создают неплотную упаковку макромолекул. Молекулы растворителя проникают в полимер, заполняют свободное пространство между макромолекулами полимера. Когда макромолекулы набухшего полимера достаточно отодвинуты друг от друга, они начинают отрываться и переходить в раствор.

Набухание не всегда заканчивается растворением.

Неограниченное набухание – это набухание, заканчивающееся растворением.

В этом случае связь между макромолекулами полимера слабая, межмолекулярная. Она примерно в 100 раз более слабая, чем химическая. Энергии теплового движения молекул растворителя достаточно, чтобы отделить друг от друга молекулы полимера.

Ограниченное набухание – это набухание, которое не переходит в растворение. Такие полимеры называют «сшитыми» (например, резина; в ней макромолекулы каучука соединены между собой через молекулы серы). Химическая связь гораздо прочнее

межмолекулярной и энергии теплового движения недостаточно для отделения макромолекул друг от друга.

Также ограниченно набухают полимеры, имеющие в своем составе большое количество полярных группировок. Между макромолекулами образуется большое количество достаточно прочных водородных связей (водородная связь по прочности занимает промежуточное положение между химической и межмолекулярной связью). К таким природным полимерам относятся белки.

Ограниченно набухают полимеры, имеющие химические связи –«мостики», между макромолекулами.

Если обозначить массу полимера до набухания m_0 , а массу полимера после набухания m , то отношение $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$ можно назвать *степенью набухания*.

Выраженная таким образом степень набухания численно равна количеству жидкости, поглощенной одним килограммом полимера. Можно также выразить степень набухания в процентах:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

Примеры решения задач

Пример 1

Определить степень набухания, если масса сухой древесины 20, а набухшей – 35 кг.

Степень набухания определяется по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

где m_0 – масса сухого полимера;

m – масса набухшего полимера.

Решение

$$m_0 = 20 \text{ кг}, \quad m = 35 \text{ кг}, \quad \alpha = \frac{35-20}{20} \cdot 100\% = 75\%$$

Пример 2

Определить, сколько растворителя поглотит 5 кг каучука при степени набухания 250%.

Решение. Количество поглощенного растворителя равно $m - m_0$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

решаем относительно $m - m_0$:

$$m - m_0 = \frac{\alpha - m_0}{100\%} = \frac{250\% \cdot 5 \text{ кг}}{100\%} = 12,5 \text{ кг}$$

Задание 10 к контрольной1 работе

Определить, сколько растворителя поглотит указанное количество высокомолекулярного соединения при заданной степени набухания.

№ п/п	Высокомолекулярное вещество	Растворитель	Степень набухания, %
10.1	0,1 кг желатина	Вода	120
10.2	0,4 кг полистирола	Бензол	30
10.3	0,2 кг резины	Бензол	150
10.4	0,5 кг метилметакрилата	Хлороформ	50
10.5	0,3 кг каучука	Бензол	180
10.6	1,2 кг пшеницы	Вода	180

10.7	1,1 кг лапши	Вода	170
10.8	1,0 кг чечевицы	Вода	90
10.9	0,9 кг фасоли	Вода	140
10.10	0,8 кг сои	Вода	130
10.11	0,7 кг бобов	Вода	210
10.12	0,6 кг гороха	Вода	110

Вычислить степень набухания, если известна масса сухого полимера m_0 и набухшего m .

№ п/п	m_0 , кг	m , кг	Высокомолекулярное вещество
10.13	0,65	1,80	Каучук
10.14	0,05	0,12	Каучук
10.15	0,60	1,70	Резина
10.16	0,10	0,30	Резина
10.17	0,20	0,35	Полистирол
10- .18	0,25	0,40	Полиметилакрилат
10.19	0,30	0,50	Горох
10.20	0,15	0,45	Желатин
10.21	0,45	0,95	Бобы
10.22	0,35	0,80	Фасоль
10.23	0,55	1,30	Лапша
10.24	0,50	1,20	Желатин
10.25	0,40	0,80	Соя

ПРИЛОЖЕНИЕ

Международная система единиц (СИ) (в сокращении)

<i>Величина</i>	<i>Единица измерения</i>	<i>Сокращенное обозначение</i>	<i>Переводной коэффициент</i>
Длина	Метр	м	$1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м}$
Площадь	Квадратный метр	м^2	$1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$
Объем	Кубический метр	м^3	$1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$
Время	Секунда	сек	-
Скорость	Метр в секунду	$\frac{\text{м}}{\text{сек}}$	$1 \frac{\text{см}}{\text{сек}} = 10^{-2} \frac{\text{м}}{\text{сек}}$
Масса	Килограмм	кг	$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$
Химическая масса	Киломоль Килограмм-эквивалент	кмоль кг-экв	$1 \text{ моль} = 10^{-3} \text{ кмоль}$ $1 \text{ кг-экв} = 10^{-3} \text{ г-экв}$
Плотность	Килограмм на куб. метр	$\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$

Работа, энергия	Джоул ь	дж	$1 \text{ л атм} = 1,013 \cdot 10^3 \text{ дж}$ $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ дж}$ $1 \text{ кгм} = 9,81 \text{ дж}$
Давле ние	Ньюто н на кв. метр	$\frac{\text{н}}{\text{м}^2} = \text{Па}$	$1 \text{ кг} = 9,8 \text{ н}$ $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{н}}{\text{м}^2} = 1013 \text{ гПа}$ $1 \text{ мм.рт.ст.} = 1,333 \cdot 10^2 \frac{\text{н}}{\text{м}^2}$ $1 \text{ ат} = 9,8 \cdot 10^4 \frac{\text{н}}{\text{м}^2}$
Сила	Ньюто н	н	$1 \text{ дина} = 10^{-3} \text{ н}$
Теплота, внутренняя энергия	Джоул ь	дж	$1 \text{ кал} = 4,19 \text{ дж}$ $1 \text{ ккал} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ дж}$
Молярная теплота (сгорания, образования)	Джоул ь на киломо ль	$\frac{\text{дж}}{\text{кмоль}}$	$1 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль}}$ $1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = 4,19 \cdot 10^6 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль}}$
Молярная теплоемкост ь	Джоул ь на киломо ль - градус	$\frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{г}}$	$1 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
Электрическ ое	Вольт	в	—

напряжение			
Электрическое сопротивление	Ом	ом	—
Количество электричества	Кулон	к	—
Удельная электропроводность	$\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{М}}$	$1 \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{М}} = 10^2 \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{СМ}}$
Эквивалентная электропроводность	Сименс на метр	$\frac{\text{М}^2}{\text{Ом} \cdot \text{КГ} - \text{Э}}$	$1 \frac{\text{СМ}^2}{\text{Ом} \cdot \text{Г} - \text{ЭКВ}} = 10^{-1} \frac{1}{\text{О}}$
Подвижность ионов		$\frac{\text{М}^2}{\text{Ом} \cdot \text{КГ} - \text{Э}}$	$1 \frac{\text{СМ}^2}{\text{Ом} \cdot \text{Г} - \text{ЭКВ}} = 10^{-1} \frac{1}{\text{О}}$
Молярность		$\frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{М}^3}$	$1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = 1 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{М}^3}$
Нормальность		$\frac{\text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{М}^3}$	$1 \frac{\text{Г} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{Г}} = 1 \frac{\text{КГ} \cdot \text{ЭКВ}}{\text{М}^3}$
Разбавление		$\frac{\text{М}^2}{\text{КГ} - \text{ЭКВ}}$	$\frac{\text{Л}}{\text{Г} - \text{ЭКВ}} = \frac{\text{М}^3}{\text{КГ} - \text{ЭКВ}}$
Поверхностное натяжение	Ньюто н на метр	$\frac{\text{ДЖ}}{\text{М}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{М}}$	$1 \frac{\text{ЭРГ}}{\text{СМ}^2} = \frac{\text{ДИН}}{\text{СМ}} = 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{М}}$
Вязкость		$\frac{\text{Н} \cdot \text{СЕК}}{\text{М}^2}$	1 пуаз = 0,1 $\frac{\text{Н} \cdot \text{СЕК}}{\text{М}^2}$

Некоторые физические постоянные

Величина	Сокращенное обозначение единицы измерения	Переводной коэффициент
Универсальная газовая постоянная	$\frac{\text{ДЖ}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$	$0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ $1,98 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ $8,3 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ $8,3 \cdot 10^3 \frac{\text{ДЖ}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$ $8,3 \frac{\text{ДЖ}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
Число Авогадро	$\frac{1}{\text{кмоль}}$	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$ $6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$
Число Фарадея	$\frac{\text{К}}{\text{кг} \cdot \text{ЭКВ}}$	$9,65 \cdot 10^4 \frac{\text{К}}{\text{г} \cdot \text{ЭКВ}} =$ $9,65 \cdot 10^7 \frac{\text{К}}{\text{кг} \cdot \text{ЭКВ}}$
Объем одного кмоль идеального газа	$\frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$22,3 \frac{\text{л}}{\text{кмоль}} =$ $22,4 \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$



Основная литература

1. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие/П.М. Кругляков Т. Н. Хаскова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк.2007. – 319 с.:ил. – Библиогр.: с.319.
2. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов/Б.Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.:ACADEMIA, 2007. – 240 с. – (Высшее профессиональное образование). – Библиогр.: с.237.

Список дополнительной литературы

1. Галинker И.С. и др. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1972.-274с.
2. Денисов В.В. и др. Химия. М.: ИКЦ «Март» Ростов н/Д., 2003.-217с.
3. Ершов Ю.А. Общая химия. М.: Высшая школа, 2000.-254с.
4. Маринкина Г.А. Физическая и коллоидная химия: практикум/Г.А. Маринкина, Н.П. Полякова, Ю.И. Коваль; Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск: НГАУ, 2009. – 151 с. – Библиогр.: с. 125. – Глос.: с.126-132. – Прил.: с. 133-147.
5. Физическая и коллоидная химия с основами биохимии: метод. указания по выполнению самост. и контр. Работ. Ч.2/ сост.: Т.А. Дементьева; Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2010.- 20 с. – Библиогр.: с. 19-20. -39 экз.
6. Чемерис М.С. Методические указания к лабораторным работам: Практикум по физической и коллоидной химии. НГАУ- Новосибирск, Изд-во НГАУ, 2008.- 48 с. – Библиогр.:

7. Физическая и коллоидная химия: метод. пособие и зад. для контр. работ/сост.: Н.А. Зельтина, Г.А. Маринкина; Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск, 2006. – 47 с. Библиор.: с.44 - 4 экз.

Основная и дополнительная литература имеется в библиотеке НГАУ, доступна для студентов.

8. www.xumuk.ru, www.chem.msu.ru,
www.himhelp.ru.

9. - <http://library.chem.univ.kiev.ua>;

10. - <http://www.chemistry.ssu.samara.ru>;

Примерные затраты учебного времени при самостоятельной работе по темам и на выполнение контрольной работы в часах:

Введение 1

Часть 1. Физическая химия

- | | |
|--|---|
| 1. Агрегативные состояния вещества | 2 |
| 2. Химическая термодинамика и термохимия | 6 |
| 3. Химическая кинетика и катализ | |
| 4. Химическое равновесие | 4 |
| 5. Растворы неэлектролитов | 3 |
| 6. Растворы электролитов | 6 |
| 7. Электрохимия | 7 |
| 8. Поверхностные явления | 5 |

Часть 2. Коллоидная химия

- | | |
|---|---|
| 1. Коллоидные системы и их получение | 3 |
| 2. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Очистка коллоидов | 2 |
| 3. Оптические свойства коллоидных систем | 2 |
| 4. Электрические свойства коллоидных систем | 3 |
| 5. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем | 4 |
| 6. Микрогетерогенные системы. Полуколлоиды | 2 |
| 7. Растворы высокомолекулярных соединений | 4 |
| 8. Гели и студни | 3 |

Чемерис Марина Сергеевна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

:Методическое пособие и задания для контрольных работ для студентов по направлениям подготовки:

27.03.01 – Стандартизация и метрология,

19.03.04 – Технология продукции и организация общественного питания (квалификация «Бакалавр»)

/Сост: М.С. Чемерис; Новосиб. гос. аграр. ун-т. - 2015.

Редактор Н.К. Крупина

Компьютерная верстка М.С. Чемерис

