

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Т. В. Терзиян

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по программе бакалавриата
по направлениям подготовки 020400 «Биология»,
022000 «Экология и природопользование»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2012

УДК 544.77(075.8)
Т35

Рецензенты:

кафедра общей химии

Российского профессионально-педагогического университета
(заведующий кафедрой доктор технических наук Н. Т. Шардаков);

В. Г. Бурындин, доктор технических наук, профессор
(Уральский государственный лесотехнический университет)

Терзиян, Т. В.

Т35 Физическая и коллоидная химия : [учеб. пособие] /
Т. В. Терзиян. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. —
108 с.

ISBN 978-5-7996-0789-0

В учебном пособии дается краткое изложение теоретических вопросов по основным разделам физической и коллоидной химии. Большое количество практических заданий и задач нацелено на закрепление изученного материала. Также приводится справочный материал для самостоятельной работы студентов.

Адресовано студентам биологических, фармацевтических и медицинских факультетов вузов.

УДК 544.77(075.8)

ISBN 978-5-7996-0789-0

© Уральский федеральный университет, 2012
© Т. В. Терзиян, 2012

Предисловие

Основу учебного пособия составляет лекционный курс по физической и коллоидной химии для студентов биологического факультета Уральского федерального университета. Материал пособия включает такие разделы физической химии, как «Агрегатные и фазовые состояния вещества», «Основы химической термодинамики и кинетики», «Электрохимические системы». Несколько более подробно представлен раздел «Растворы», который имеет особое значение в рассмотрении биологических систем. В пособии рассматриваются основные вопросы коллоидной химии: физикохимия поверхности, явление адсорбции, электрокинетические свойства коллоидных систем.

Принимая во внимание, что материал курса физической и коллоидной химии широко представлен в учебной литературе, данное учебное пособие имеет выраженную практическую направленность. Так, контрольные вопросы необходимы для самостоятельной работы студентов. Разнообразие и большое количество практических заданий и задач помогает сформировать навыки применения теоретических знаний и закрепить изученный материал. В помощь освоению материала учебное пособие содержит примеры решения задач, справочную информацию и список рекомендуемой литературы.

Глава 1

АГРЕГАТНЫЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Агрегатные состояния вещества (от лат. *aggrego* — присоединяю, связываю) — это состояния одного и того же вещества в различных интервалах температур и давлений, переходам между которыми соответствуют скачкообразные изменения физических параметров вещества (плотности, теплопроводности и т. д.).

Все вещества могут существовать в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Нахождение вещества в одном из трех агрегатных состояний определяется соотношением энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{\text{ММВ}}$) и энергии теплового движения ($E_{\text{КТ}}$) структурных единиц вещества (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения различных агрегатных состояний

Твердое состояние	Жидкое состояние	Газообразное состояние
$E_{\text{ММВ}} \gg E_{\text{КТ}}$	$E_{\text{ММВ}} \sim E_{\text{КТ}}$	$E_{\text{ММВ}} \ll E_{\text{КТ}}$

Все виды межмолекулярного (нехимического) взаимодействия делятся на две группы: универсальное и специфическое. Универсальное взаимодействие осуществляется только за счет электростатического взаимодействия. Понятие универсального взаимодействия было впервые введено в работах Ван-дер-Ваальса, поэтому взаимодействие так и называют — вандерваальсовым. К универсальному взаимодействию относятся три вида: ориентационное, индукционное (деформационное) и дисперсионное взаимодействие.

Ориентационное взаимодействие — это взаимодействие диполей. Осуществляется между полярными молекулами, имею-

щими постоянные дипольные моменты. Диполи ориентируются друг относительно друга разноименными полюсами. Сюда же относится *ион-дипольное взаимодействие* — это электростатическое взаимодействие между ионом и диполем, где диполи ориентируются вокруг иона в соответствии с полярностью. Схема ориентационного взаимодействия приведена на рис. 1.

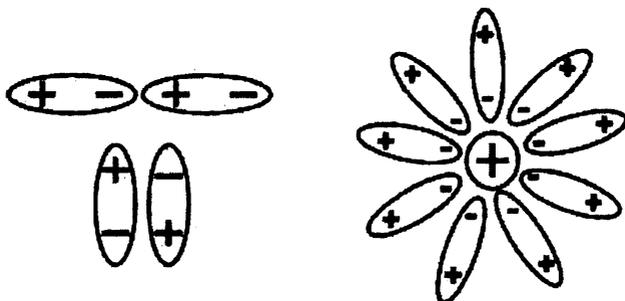


Рис. 1. Схема ориентационного взаимодействия

Индукционное (деформационное) взаимодействие — это взаимодействие диполя с неполярной молекулой. Полярная молекула имеет постоянный дипольный момент. Попадая в ее поле, неполярная молекула приобретает индуцированный диполь. Постоянный диполь и индуцированный диполь ориентируются друг относительно друга, реализуя взаимодействие. Индукционное взаимодействие также реализуется в системе: ион и неполярная молекула. Неполярная молекула превращается в индуцированный диполь под действием электрического поля иона. Схема индукционного взаимодействия приведена на рис. 2.

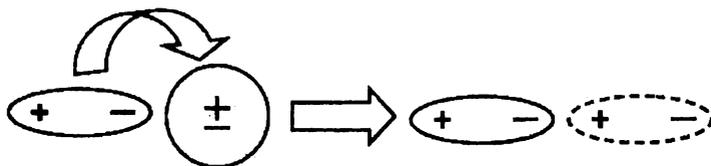


Рис. 2. Схема индукционного взаимодействия

Дисперсионное взаимодействие — это взаимодействие неполярных молекул, и также имеет электростатическую природу. Все молекулы имеют подвижную электронную плотность. При

движении электронов может оказаться так, что в какой-то момент времени одна часть молекулы будет иметь повышенную плотность положительного заряда, а другая — повышенную плотность отрицательного заряда, т. е. формируется мгновенный диполь. Электростатическое взаимодействие мгновенных диполей составляет основу дисперсионного взаимодействия.

Специфическим взаимодействием называют водородную связь. *Водородная связь* — форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода Н, химически связанным с другим электроотрицательным атомом. В качестве электроотрицательных атомов могут выступать N, O или F. Водородные связи могут быть межмолекулярными или внутримолекулярными.

Фазовым состоянием вещества, с точки зрения структурного подхода, является состояние вещества, характеризующееся однородностью распределения структурных единиц вещества (атомов или молекул). Вещество формирует *фазу* — совокупность частиц с их определенным пространственным расположением, имеющую протяженность и поверхность раздела. Одному агрегатному состоянию может соответствовать несколько фазовых состояний вещества, реализующихся в различных интервалах температуры и давления.

Упорядоченная структура вещества формируется дальним или ближним порядком (рис. 3). *Дальний порядок* — это порядок, где структурные элементы располагаются регулярно на расстояниях, значительно превышающих размеры самих структурных элементов. *Ближний порядок* — это порядок, где структурные элементы располагаются регулярно на расстояниях, сравнимых с размерами самих структурных элементов.

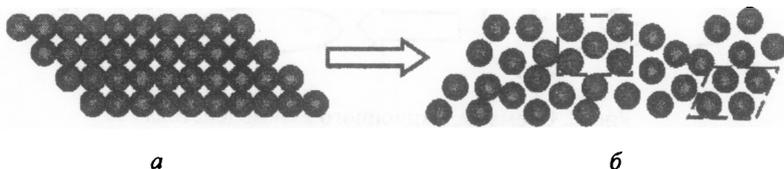


Рис. 3. Структурная организация:
а — дальний порядок; б — ближний порядок

Газообразное состояние характеризуется отсутствием порядка, т. е. наблюдается хаотическое распределение молекул, обусловленное только тепловым движением.

Идеальный газ — это модель реального газа, где молекулы являются материальными точками (т. е. расстояние между молекулами гораздо больше размера самих молекул) и взаимодействие между молекулами отсутствует. Свойства такого газа можно описать уравнением состояния, которое больше известно как уравнение Менделеева — Клапейрона: $PV = nRT$, где P — давление газа (Па, 1 атм. = 101,3 кПа = 760 мм рт. ст.), V — объем газа (м^3 , $V_m = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$), n — количество газообразного вещества (моль), T — абсолютная температура (К, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ К}$), R — коэффициент пропорциональности, универсальная газовая постоянная.

Универсальная газовая постоянная численно равна работе расширения 1 моля идеального газа в изобарном процессе при повышении температуры на один градус. Численное значение R можно рассчитать, используя параметры нормальных условий:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101,3 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{1 \text{ моль} \cdot 273 \text{ К}} = 8,31 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Контрольные вопросы

1. Химическое и физическое межмолекулярное взаимодействие.
2. Полярность молекул. Дипольный момент.
3. Поляризуемость молекул. Индуцированный дипольный момент.
4. Ориентационное, индукционное и дисперсионное межмолекулярное взаимодействие. Примеры.

5. Механизм образования и характеристики водородной связи.
6. Роль водородной связи в формировании ассоциатов молекул органических и неорганических веществ, структуры белков и нуклеиновых кислот.
7. Соотношение энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения как основа классификации веществ по агрегатным состояниям.
8. Сравнительная характеристика твердого, жидкого и газообразного агрегатного состояния по плотности вещества и видам движения структурных частиц.
9. Понятие фазового состояния вещества, фазы. Ближний и дальний порядок в расположении структурных элементов вещества.
10. Кристаллическое фазовое состояние твердых тел. Типы кристаллических решеток. Понятия анизотропии и полиморфизма.
11. Аморфное фазовое состояние жидкостей и твердых тел.
12. Жидкокристаллическое фазовое состояние. Роль межмолекулярного взаимодействия и геометрической формы молекул в формировании жидких кристаллов.
13. Классификация жидких кристаллов по способу получения и структурной организации.
14. Общая характеристика газового агрегатного состояния. Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа.
15. Работа расширения идеального газа. Физический смысл универсальной газовой постоянной, ее размерность в системе СИ.
16. Фазовые диаграммы состояний вещества на примере фазовой диаграммы воды.

Примеры решения задач

Пример 1. При температуре 20 °С и давлении 0,8 атмосферы объем газа равен 800 л. Какой объем займет это же количество газа при температуре 5 °С и давлении 740 мм рт. ст.?

Для газа в исходном состоянии (1) и конечном состоянии (2) необходимо записать уравнение состояния: $P_1V_1 = nRT_1$ и $P_2V_2 = nRT_2$. Учитывая, что количество газа не меняется, получаем

$nR = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$. На основе уравнения получаем искомую

величину объема газа в конечном состоянии: $V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1}$.

Для расчета величины параметров необходимо использовать с учетом их размерности в системе СИ: $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C} = 293\text{ К}$; $P_1 = 0,8\text{ атм.} = 81\text{ 040 Па}$; $V_1 = 800\text{ л} = 0,8\text{ м}^3$; $T_2 = 5\text{ }^\circ\text{C} = 278\text{ К}$;

$$P_2 = 740\text{ мм рт. ст.} = 98\text{ 634 Па. } V_2 = \frac{81\text{ 040 Па} \cdot 0,8\text{ м}^3 \cdot 278\text{ К}}{98\text{ 634 Па} \cdot 293\text{ К}} = 0,62\text{ м}^3.$$

Пример 2. Газ находится в закрытом сосуде при температуре $16\text{ }^\circ\text{C}$ и постоянном давлении. На сколько необходимо понизить температуру газа, чтобы давление составило 75% от первоначального?

По условию задачи объем газа не изменяется при изменении температуры. Тогда: $\frac{nR}{V} = \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$. На основе уравнения получаем

величину температуры газа в конечном состоянии: $T_2 = \frac{T_1 P_2}{P_1}$. Для

расчета величины параметров необходимо использовать с учетом их размерности в системе СИ: $T_1 = 289\text{ К}$, кроме того, давление газа во втором состоянии составляет 75% от первоначального,

т. е. $P_2 = 0,75 \cdot P_1$. Тогда: $T_2 = \frac{289\text{ К} \cdot 0,75 P_1}{P_1} = 216,8\text{ К}$. Пониже-

ние температуры должно составить: $\Delta T = T_1 - T_2 = 72,2\text{ К}$.

Пример 3. При температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 106 600 Па масса 350 см^3 газа $1,1778\text{ г}$. Определить молекулярную массу вещества газа.

Используя уравнение Менделеева — Клапейрона, находим количество газообразного вещества: $n = \frac{PV}{RT}$. Для расчета вели-

чины параметров необходимо использовать с учетом их размерности в системе СИ: $T = 298 \text{ К}$, $V = 350 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{106\,600 \text{ Па} \cdot 350 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0,0151 \text{ моль}.$$

Учитывая, что $n = \frac{m}{M}$, получаем: $M = \frac{m}{n} = \frac{1,1778 \text{ г}}{0,0151 \text{ моль}} = 78 \text{ г/моль}$.

Задачи

1.1. Давление газа в баллоне при 17°С равно $1,52 \cdot 10^7 \text{ Па}$. При какой температуре оно будет составлять 60 % от первоначального давления?

1.2. При 17°С газ занимает объем 680 м^3 . Какой объем займет этот же газ при 100°С , если давление его останется неизменным?

1.3. Стальной баллон наполнен азотом при давлении $1,3 \cdot 10^7 \text{ Па}$ и 18°С . При какой температуре давление азота достигнет давления $1,52 \cdot 10^7 \text{ Па}$?

1.4. При температуре 27°С и давлении $106\,600 \text{ Па}$ масса 380 см^3 газа равна $0,4550 \text{ г}$. Определить молекулярную массу газа.

1.5. Масса 200 см^3 газа при нормальных условиях составляет $0,2493 \text{ г}$. Определить молекулярную массу газа.

1.6. При 27°С объем газа составляет 16 м^3 . До какой температуры нужно нагреть газ при постоянном давлении, чтобы его объем увеличился до 20 м^3 ?

1.7. Объем $1,43 \text{ г}$ паров хлороформа CHCl_3 , измеренный при 69°С и давлении $9,7 \cdot 10^4 \text{ Па}$, равен 350 см^3 . Вычислить универсальную газовую постоянную.

1.8. При нормальных условиях объем газа равен 82 м^3 . Какой объем займет это же количество газа при температуре -15°С и давлении $99\,280 \text{ Па}$?

1.9. Давление насыщенных паров бензола при 20°С равно $74,7 \text{ мм рт. ст.}$ Вычислить массу паров бензола, находящихся в объеме 200 см^3 .

1.10. При нормальных условиях объем газа равен 100 м^3 . До какой температуры нужно нагреть этот газ, чтобы при $9,85 \cdot 10^4 \text{ Па}$ объем его стал равен 122 м^3 ?

1.11. При $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ газ занимает объем $68,2\text{ м}^3$. До какой температуры нужно охладить газ при постоянном давлении, чтобы его объем стал $50,4\text{ м}^3$?

1.12. Рассчитать молекулярную массу газа, если $3,5\text{ г}$ его при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 25 310 Па занимают объем 11 200 см^3 .

1.13. Давление газа в баллоне при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $1,25 \cdot 10^7\text{ Па}$. На сколько понизилась температура газа, если установившееся давление составило 75% от первоначального?

1.14. Газ массой $0,024\text{ кг}$ при $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 912 мм рт. ст. занимает объем $0,025\text{ м}^3$. Какова молярная масса газа?

1.15. При $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление газа в закрытом сосуде составляло 95 940 Па . На сколько понизится давление, если охладить газ до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$?

1.16. Определить количество азота, занимающего объем 5 л при $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1520 мм рт. ст.

1.17. Вещество массой $0,0002\text{ кг}$ испарилось при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 405 мм рт. ст. и заняло объем $9,5 \cdot 10^{-5}\text{ м}^3$. Какова молярная масса этого вещества?

1.18. В емкости вместимостью 1500 м^3 при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 4 атм. содержится этилен. Определить его массу. Каким станет давление в этом объеме, если температура повысится до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$?

1.19. Сероводород при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 97 270 Па занимает объем $52,71\text{ м}^3$. При каком давлении он займет объем $45,84\text{ м}^3$, если температура при этом повысится до $16\text{ }^{\circ}\text{C}$?

1.20. Вычислить молекулярную массу газа, зная, что масса 380 см^3 его паров при $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 98 600 Па равна $1,3176\text{ г}$.

1.21. Аммиак при давлении $454,2\text{ мм рт. ст.}$ и $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ занимает объем 832 см^3 . Определить число молей и массу этого газа.

1.22. В объеме 1000 м^3 при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержится $1,29 \cdot 10^3\text{ кг}$ ацетилена. Давление газа составляет $1,25 \cdot 10^5\text{ Па}$. Рассчитать универсальную газовую постоянную.

1.23. Давление газа в закрытом сосуде при $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $1,12 \cdot 10^5\text{ Па}$. До какой температуры нужно охладить газ, чтобы давление его стало нормальным?

1.24. Вычислить молекулярную массу газа, если 24 г его при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $2,026 \cdot 10^5\text{ Па}$ занимают объем $5,6\text{ л}$.

1.25. До какой температуры нужно нагреть диоксид углерода, чтобы при давлении $2,253 \cdot 10^5$ Па он занял объем 137 м^3 , если при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ и $100\,600$ Па его объем равен 290 м^3 ?

1.26. Давление кислорода в баллоне при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $1,255 \cdot 10^5$ Па. На сколько понизится давление газа, если охладить баллон до $-33 \text{ }^\circ\text{C}$?

1.27. Масса 300 см^3 газа при нормальных условиях составляет $0,4$ г. Определить молекулярную массу газа.

1.28. При $20 \text{ }^\circ\text{C}$ газ занимает объем 81 м^3 . До какой температуры нужно охладить газ при постоянном давлении, чтобы его объем стал 69 м^3 ?

1.29. При $23 \text{ }^\circ\text{C}$ давление газа в закрытом сосуде составляло $100\,940$ Па. Рассчитать давление газа, если температура понизилась на $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.30. Монооксид углерода при давлении $0,6$ атм. и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ занимает объем 840 см^3 . Определить массу этого газа.

Глава 2

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика — это раздел физической химии, рассматривающий термодинамические явления в области химии. Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химической реакции.

Химическая термодинамика базируется на эмпирических законах, называемых первым и вторым началом термодинамики. Первое начало термодинамики следует из закона сохранения энергии и служит основой термохимии. *Термохимия* — раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

Тепловым эффектом химической реакции называют максимальное количество теплоты, которое выделяется или поглощается в ходе реакции при условии, что температура исходных веществ и продуктов одинакова.

В изобарных условиях (при атмосферном давлении) тепловой эффект процесса равен изменению энтальпии термодинамической системы: $Q_p = \Delta H$.

Экзотермическим называется процесс, где теплота из термодинамической системы выводится в окружающую среду, поэтому энтальпия системы понижается и ее изменение меньше нуля: $-\Delta H = -Q_p$.

Эндотермическим называется процесс, где теплота из окружающей среды поступает в систему, что приводит к повышению энтальпии: $+\Delta H = +Q_p$.

В *атермических* процессах не происходит изменения энтальпии системы: $\Delta H = Q_p = 0$.

Основным законом термохимии является *закон Гесса* — тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Закон Гесса иллюстрирует схема, приведенная на рис. 4.

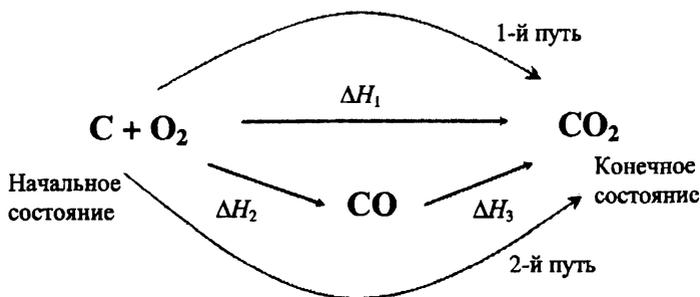
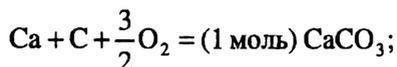
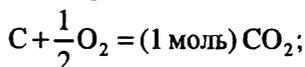


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая закон Гесса

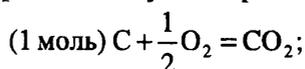
Согласно закону Гесса, тепловые эффекты трех химических реакций связаны уравнением: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты различных процессов без их экспериментального определения. Для расчета удобно использовать справочные величины стандартных энтальпий образования и стандартных энтальпий сгорания веществ.

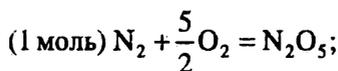
Стандартной энтальпией образования ($\Delta_f H^0_{298}$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ в стандартных условиях, при этом все исходные вещества должны находиться в устойчивых аллотропных модификациях. Например, стандартные энтальпии образования углекислого газа (CO_2) и карбоната кальция (CaCO_3) равны тепловым эффектам следующих реакций:



$$\Delta_f H^0_{298} (\text{простого вещества}) = 0.$$

Стандартной энтальпией сгорания ($\Delta_c H^0_{298}$) называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества в атмосфере кислорода в стандартных условиях до высших оксидов. Например, стандартные энтальпии сгорания углерода (C) и азота (N_2) равны тепловым эффектам следующих реакций:





$$\Delta_c H_{298}^0 \text{ (высшего оксида)} = 0.$$

Стандартные энтальпии сгорания и образования веществ являются справочными величинами.

Таблица 2

**Термодинамические величины
некоторых простых веществ и соединений***

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_c H_{298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль · К
C (графит)	0	-393,50	5,74
H ₂ (г)	0	-285,83	130,52
N ₂ (г)	0	13,30	191,50
O ₂ (г)	0	0	205,04
F ₂ (г)	0		202,67
Cl ₂ (г)	0		222,98
Br ₂ (ж)	0		152,21
I ₂ (кр)	0		116,14
S ₂ (г)	128,37		228,03
CO (г)	-110,53	-282,92	197,55
CO ₂ (г)	-393,51		213,66
COCl ₂ (г)	-219,50		283,64
HBr (г)	-36,38		198,58
HCl (г)	-92,31		186,79
HF (г)	-273,30		173,67
HI (г)	25,36		206,48
H ₂ O (ж)	-285,83		69,95
NH ₃ (г)	-45,94		192,66
NO (г)	91,26		210,64

* Приводится по: Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. 8-е изд., перераб. Л. : Химия, 1983. 232 с.

Продолжение табл. 2

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	$\Delta_c H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/моль · К
NH_3 (г)	-45,94		192,66
NO (г)	91,26		210,64
NOCl (г)	52,59		263,50
NO_2 (г)	34,19		240,06
SO_2 (г)	-296,90		248,07
CH_4 (г)	-74,85	-890,31	186,27
C_2H_2 (г)	226,75	-1299,63	200,82
C_2H_4 (г)	52,30	-1410,97	219,45
C_6H_6 (г)	82,93	-3301,51	269,20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (г)	50,00	-3947,90	320,66
C_6H_{12} (г) циклогексан	-123,14	-3953,00	298,24
C_6H_{14} (г) гексан	-167,19	-4194,75	388,40
CCl_4 (ж)	-132,84	-260,65	216,19
CHCl_3 (ж)	-132,21	-428,06	202,92
CH_3Cl (г)	-86,31	-687,00	234,47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (г)	-111,72	-1325,10	275,85
CH_3Br (г)	-37,66		245,81
CH_3I (г)	13,97		254,01
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (г)	-261,50		264,93
CH_3NH_2 (г)	-23,01	-1085,08	242,59
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	-276,98	-1370,68	160,67
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ (ж)	-454,90	-1179,50	167,32
CH_3COH (г) ацетальдегид	-166,0	-1193,07	264,20
CH_3COOH (ж)	-484,09	-874,58	159,83
HOOCCOOH (кр)	-829,94	-251,88	120,08
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (ж)	-279,49	-2726,71	253,13

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	$\Delta_c H_{298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль · К
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (ж)	-479,03	-2246,39	259,41
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (г) (этиленоксид)	-52,63	-1306,05	242,42
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (ж) (диоксан)	-400,80	-2316,56	196,60

Для определения теплового эффекта химической реакции пользуются следствиями из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса — тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum n_i \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх. веществ}).$$

Второе следствие из закона Гесса — тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum n_i \Delta_c H_{298}^0 (\text{исх. веществ}) - \sum n_i \Delta_c H_{298}^0 (\text{продуктов}).$$

Третье следствие из закона Гесса — тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции, взятому с противоположным знаком.

Возможность протекания химической реакции в изобарно-изотермических условиях определяет знак изменения энергии Гиббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔG — изменение энергии Гиббса, ΔS — изменение энтропии системы в ходе химической реакции, T — абсолютная температура.

Если $\Delta G < 0$, то в данных условиях химическая реакция протекает самопроизвольно. Если $\Delta G > 0$, то протекание химической реакции в данных условиях невозможно.

Энтропия является количественной мерой беспорядка в системе, и ее изменение в ходе химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = \sum n_i \Delta S_{298}^0 (\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta S_{298}^0 (\text{исх. веществ}),$$

где ΔS_{298}^0 — стандартное абсолютное значение энтропии вещества при температуре 298 К. Стандартные энтропии веществ являются справочными данными.

Контрольные вопросы

1. Предмет изучения химической термодинамики.
2. Понятие термодинамической системы. Примеры.
3. Классификация термодинамических систем: а) по массовому и энергетическому обмену с окружающей средой; б) по числу фаз.
4. Понятия термодинамических параметров и функций состояния.
5. Понятие термодинамического процесса. Равновесный процесс, его отличительные признаки.
6. Понятие внутренней энергии системы.
7. Понятия теплоты и работы. Работа равновесного и неравновесного процессов. Правило знаков.
8. Формулировки и аналитическое выражение первого закона термодинамики.
9. Применение первого закона термодинамики к изотермическому, адиабатическому и изохорическому процессам.
10. Применение первого закона термодинамики к изобарическому процессу. Энтальпия.
11. Термохимия, предмет ее изучения.
12. Понятие теплового эффекта химической реакции. Факторы, влияющие на величину теплового эффекта химической реакции. Стандартные условия. Термохимические уравнения.
13. Закон Гесса — основа расчетов тепловых эффектов химических реакций. Термохимические циклы.
14. Стандартная энтальпия образования химического вещества. Стандартная энтальпия сгорания химического вещества. Примеры.
15. Первое, второе и третье следствия из закона Гесса. Расчет тепловых эффектов химических реакций по значениям стандартной энтальпии образования и сгорания веществ, участвующих в реакции.

16. Значение закона Гесса для расчета тепловых эффектов биохимических процессов.

17. Самопроизвольные процессы. Примеры самопроизвольных необратимых процессов в природе.

18. Второй закон термодинамики. Его возможные формулировки.

19. Математическое выражение второго закона термодинамики для обратимого и необратимого процессов.

20. Понятие энтропии. Изменение энтропии при фазовых переходах и в ходе химических реакций. Связь энтропии со структурой вещества.

21. Статистическое толкование энтропии: макросостояние системы, микросостояние системы, термодинамическая вероятность, закон Больцмана.

22. Обобщенное уравнение I и II законов термодинамики.

23. Критерий направленности процесса в изолированной системе.

24. Критерий направленности процесса в открытой системе в изохорно-изотермических условиях. Энергия Гельмгольца.

25. Критерий направленности процесса в открытой системе в изобарно-изотермических условиях. Энергия Гиббса. Взаимосвязь изменения энергии Гиббса с тепловым эффектом и изменением энтропии процесса.

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект химической реакции с использованием стандартных энтальпий образования и сгорания веществ: $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$.

Для расчета теплового эффекта реакции необходимы справочные значения энтальпии образования веществ:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4) = -74,85 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) = -110,53 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) = 0.$$

С использованием первого следствия из закона Гесса тепловой эффект химической реакции будет:

$$\Delta H = (2\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2)) -$$

$$-(\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4) + \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2));$$

$$\Delta H = (2 \cdot (-110,53) + 0) - (-74,85 - 393,51) = +247,3 \text{ кДж.}$$

Величина теплового эффекта +247,39 кДж означает, что при данном молярном содержании компонентов в системе поглощается 247,3 кДж тепла из окружающей среды, реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$).

Для расчета теплового эффекта этой же реакции с использованием стандартных энтальпий сгорания необходимо использовать второе следствие из закона Гесса. Энтальпии сгорания веществ:

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_4) = -890,31 \text{ кДж/моль}; \Delta_c H_{298}^0(\text{CO}_2) = 0;$$

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{CO}) = -282,92 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2) = -285,83 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H = (\Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_4) + \Delta_c H_{298}^0(\text{CO}_2)) -$$

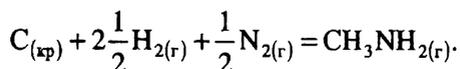
$$-(2\Delta_c H_{298}^0(\text{CO}) + 2\Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2));$$

$$\Delta H = (-890,31 + 0) - (2 \cdot (-282,92) + 2 \cdot (-285,83)) =$$

$$= +247,2 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Рассчитать теплоту образования метиламина и определить возможность протекания химической реакции в стандартных условиях.

По условиям задачи необходимо рассчитать тепловой эффект химической реакции образования одного моля метиламина из простых веществ.



Для расчета используются справочные значения энтальпии сгорания:

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{C}) = -393,50 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2) = -285,83 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{N}_2) = 13,30 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_2) = -1085,08 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H = (\Delta_c H_{298}^0(\text{C}) + 2 \cdot \frac{1}{2} \Delta_c H_{298}^0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \Delta_c H_{298}^0(\text{N}_2)) - \Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_2);$$

$$\Delta H = ((-393,50) + 2,5 \cdot (-285,83) + 13,30) + 1085,08 = -9,70 \text{ кДж.}$$

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции необходимо использовать справочные значения стандартных энтропий:

$$S_{298}^0(\text{C}) = 5,74 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,52 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{298}^0(\text{N}_2) = 191,50 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 242,59 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta S = S_{298}^0(\text{CH}_3\text{NH}_2) - (S_{298}^0(\text{C}) + 2 \cdot \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S_{298}^0(\text{N}_2)) =$$

$$= 242,59 - (5,74 + 2,5 \cdot 130,52 + 0,5 \cdot 191,50) = -185,2 \text{ Дж/К.}$$

Отрицательное значение изменения энтропии в ходе реакции свидетельствует об увеличении порядка в системе. Возможность протекания химической реакции определяет знак изменения энергии Гиббса химической реакции: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

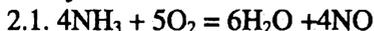
$$\Delta G = -9,70 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} + 298 \text{ К} \cdot 185,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = +45,43 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

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

Задачи

В заданиях с 2.1 по 2.20 для приведенной химической реакции рассчитать:

- изменение энтальпии по известным стандартным энтальпиям образования веществ;
- изменение энтропии химической реакции;
- сделать вывод о возможности протекания реакции в стандартных условиях.



- 2.3. $C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$
- 2.4. $4HBr + O_2 = 2H_2O + 2Br_2$
- 2.5. $CH_3Cl + NH_3 = CH_3NH_2 + HCl$
- 2.6. $2NO_2 = 2NO + O_2$
- 2.7. $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$
- 2.8. $6CH_4 + O_2 = 2C_2H_2 + 2CO + 10H_2$
- 2.9. $4CO + 2SO_2 = S_2 + CO_2$
- 2.10. $CCl_4 + 4 H_2 = CH_4 + 4HCl$
- 2.11. $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$
- 2.12. $4HI + O_2 = 2H_2O + 2I_2$
- 2.13. $H_2 + CCl_4 = CHCl_3 + HCl$
- 2.14. $2NO + Cl_2 = 2NOCl$
- 2.15. $C_2H_4 + HF = C_2H_5F$
- 2.16. $2N_2 + 6H_2O = 4NH_3 + 3O_2$
- 2.17. $CH_3Br + NH_3 = CH_3NH_2 + HBr$
- 2.18. $CH_3I + NH_3 = CH_3NH_2 + HI$
- 2.19. $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$
- 2.20. $C_2H_2 + H_2O = CH_3COH$

В заданиях с 2.21 по 2.40 для приведенной химической реакции рассчитать:

- а) изменение энтальпии по известным стандартным энтальпиям сгорания веществ;
- б) изменение энтропии химической реакции;
- в) сделать вывод о возможности протекания реакции в стандартных условиях.

- 2.21. $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$
- 2.22. $CH_3CH_2OH = C_2H_2 + H_2O + H_2$
- 2.23. $3CH_2CH_2 = C_6H_6 + 3H_2$
- 2.24. $CH_2(OH)CH_2(OH) + H_2 = CH_3CH_2OH + H_2O$
- 2.25. $CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_2CH_2OH$
- 2.26. $C_2H_2 + 2O_2 = HOCCOOH$
- 2.27. $CH_3COH + H_2 = CH_3CH_2OH$
- 2.28. $CH_3COOH = CO_2 + CH_4$
- 2.29. $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$
- 2.30. $3C_2H_2 = C_6H_6$
- 2.31. $CH_2(OH)CH_2(OH) = CH_3CHO + H_2O$
- 2.32. $CH_3(CH_2)_4CH_3 = C_6H_6 + 4H_2$

- 2.33. $4\text{C} + 4\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (диоксан)
- 2.34. $4\text{C} + 5\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (диэтиловый эфир)
- 2.35. $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- 2.36. $4\text{C} + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$
- 2.37. $2\text{C} + 2\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (этиленоксид)
- 2.38. $\text{CH}_3\text{COH} + 0,5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$
- 2.39. $\text{C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$
- 2.40. $7\text{C} + 4\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий механизмы и скорости химических реакций в зависимости от различных факторов (времени, температуры, катализаторов и т. д.).

Важным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. *Скоростью химической реакции* (V) называют изменение молярной концентрации реагента или продукта за единицу времени: $V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$, где $\Delta C = C_2 - C_1$. Так как для

продуктов реакции $\Delta C > 0$, то уравнение для расчета скорости используется со знаком «+». Для исходных веществ $\Delta C < 0$, поэтому уравнение используется со знаком «-».

С течением времени скорость химической реакции изменяется, поэтому скорость, рассчитанная для определенного интервала времени, называется *средней*. *Истинная (мгновенная) скорость реакции* определяется как производная от концентрации по времени: $V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt}$.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующего вещества определяется *законом действующих масс*: скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях стехиометрических коэффициентов. Элементарная химическая реакция — это реакция, протекающая в одну стадию разрыва и/или образования химической связи.

Для одностадийной гомогенной реакции типа $A + B \rightarrow$ **продукты реакции** этот закон выражается кинетическим уравнением: $V = kC_A C_B$, где V — скорость реакции; C_A и C_B — концентрации веществ **A** и **B**, моль/л; k — коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Физический смысл константы скорости реакции k следует из уравнения закона действующих масс: k численно равна скорости

реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или их произведение равно единице.

Показатели степени при концентрациях каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении называют *частными порядками реакции* (n) по данному компоненту. Сумму показателей степеней в кинетическом уравнении называют *общим порядком реакции*. Равенство порядка реакции стехиометрическим коэффициентам реализуется только для элементарных реакций. Большинство химических реакций являются сложными. *Сложная реакция* представляет собой совокупность элементарных реакций, природа и последовательность которых составляют механизм реакции. Следует подчеркнуть, что порядок сложной реакции определяется только из экспериментальных данных. Реакции могут быть первого ($V = kC$), второго ($V = kC^2$), третьего ($V = kC^3$), а также нулевого ($V = k$) и дробного порядка.

В табл. 3 приведены кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах, размерность константы скорости реакции и выражение для времени полупревращения реакций нулевого, первого и второго порядка.

Время полупревращения ($t_{1/2}$) определяется как время, в течение которого концентрация реагирующего вещества уменьшается наполовину от своей первоначальной величины (C_0).

Таблица 3

**Кинетическое описание реакций
нулевого, первого и второго порядка**

$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
$-\frac{dC}{dt} = k$	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$
$C = C_0 - kt$	$\ln \frac{C_0}{C} = kt$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$
$[k] = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$	$[k] = \frac{1}{\text{с}}$	$[k] = \frac{\text{л}}{\text{с} \cdot \text{моль}}$
$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \text{const}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

Одним из факторов, влияющих на скорость химической реакции, является температура. С повышением температуры

скорость химической реакции возрастает, что связано с возрастанием кинетической энергии движения молекул.

Количественно влияние температуры на скорость реакции описывает эмпирическое *правило Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной элементарной реакции увеличивается в два-четыре раза:

$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{10^{t_2-t_1}}$, где V_{t_1} и V_{t_2} — скорости реакции при температурах t_1 и t_2 , γ — температурный коэффициент скорости химической реакции.

С точки зрения теории активных соударений, не каждое столкновение приводит к химическому взаимодействию между молекулами. Молекулы должны обладать достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер данной химической реакции. Энергетический барьер называют *энергией активации* (E_A) — это минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе (молекулам), чтобы произошла реакция. Единицы измерения энергии активации — Дж/моль. Переход от исходных веществ к продуктам реакции можно проиллюстрировать с помощью энергетической диаграммы химической реакции, приведенной на рис. 5.

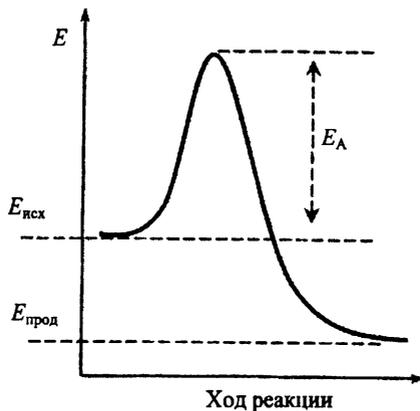


Рис. 5. Энергетическая диаграмма реакции

Количественно взаимосвязь между энергией активации и скоростью химической реакции описывает уравнение Аррениуса:

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$, где k — константа скорости реакции при температуре T ; A — предэкспоненциальный множитель; e — основание натурального логарифма; E_A — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная. Предэкспоненциальный множитель измеряется в единицах константы скорости реакции соответствующего порядка.

Контрольные вопросы

1. Химическая кинетика, предмет ее изучения.
2. Понятие скорости химической реакции. Средняя и истинная скорость химической реакции.
3. Зависимость скорости простой химической реакции от концентрации. Закон действующих масс. Физический смысл константы скорости химической реакции.
4. Порядок и молекулярность химической реакции. Причины несовпадения молекулярности и порядка химической реакции.
5. Кинетическое уравнение, период полупревращения и размерность константы скорости реакции нулевого порядка.
6. Кинетическое уравнение, период полупревращения и размерность константы скорости реакции первого порядка.
7. Кинетическое уравнение, период полупревращения и размерность константы скорости реакции второго порядка.
8. Методы определения порядка химических реакций: метод подстановки, графический метод и метод определения периода полупревращения.
9. Сложные химические реакции: обратимые, последовательные, параллельные, сопряженные реакции. Примеры. Понятие лимитирующей стадии.
10. Цепные реакции. Стадии цепной реакции. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Ингибиторы.
11. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.
12. Понятие энергии активации. Энергетическая диаграмма зависимости изменения энергии в ходе химической реакции.
13. Уравнение Аррениуса. Расчет энергии активации из экспериментальных данных.

14. Явление катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Катализ в биологических системах. Ферменты. Примеры.

15. Механизм действия катализаторов. Диаграмма зависимости энергии в ходе химической реакции в присутствии катализатора.

16. Кинетическое описание ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса — Ментен. Константа Михаэлиса, ее физический смысл.

17. Фотохимические реакции. Понятие квантового выхода. Роль фотохимических реакций в биологических процессах.

18. Химическое равновесие. Особенности химического равновесия: подвижность, динамический характер, отсутствие понятия исходных веществ и продуктов.

19. Закон действующих масс для равновесия. Константа равновесия, выраженная через концентрации или парциальные давления газообразных веществ.

20. Смещение химического равновесия при изменении температуры, давления и концентрации веществ, участвующих в реакции. Принцип Ле Шателье — Брауна.

Примеры решения задач

Пример 1. Реакция $\text{НСНО} + \text{Н}_2\text{О}_2 \leftrightarrow \text{НСООН} + \text{Н}_2\text{О}$ второго порядка. Если смешать равные объемы одномолярных растворов, то через два часа при температуре 50°C концентрация муравьиной кислоты будет равна $0,165$ моль/л. Определить константу скорости реакции и время, которое потребуется, чтобы прореагировало 85% исходных веществ.

Для расчета константы скорости реакции необходимо воспользоваться кинетическим уравнением реакции второго порядка,

которое имеет вид: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$. Отсюда константа скорости

реакции: $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$. Учитывая, что при смешении растворов

объем системы увеличивается в два раза, происходит разбавле-

ние и исходная концентрация будет: $C_0 = \frac{1 \text{ моль/л}}{2} = 0,5 \text{ моль/л}$.

Текущая концентрация реагента через 2 часа: $C = 0,165 \text{ моль/л}$.

Отсюда находим константу скорости:

$$k = \frac{1}{2 \cdot 60 \cdot 60} \left(\frac{1}{0,165} - \frac{1}{0,5} \right) = 5,64 \cdot 10^{-4} \text{ л/с} \cdot \text{моль}.$$

Для расчета времени также необходимо воспользоваться кинетическим уравнением. Если прореагировало 85 %, то в системе осталось 15 % исходного вещества. В этот момент времени текущая концентрация будет: $C = 0,5 \cdot 0,15 = 0,075 \text{ моль/л}$. Отсюда:

$$t = \frac{1}{5,64 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{1}{0,075} - \frac{1}{0,5} \right) = 2 \cdot 10^4 \text{ с} \approx 333 \text{ мин}.$$

Пример 2. Разложение некоторого органического вещества в водном растворе является реакцией первого порядка. Период полупревращения равен 15,86 мин. Определить, какое время потребуется для разложения 90 %.

Для расчета времени необходимо воспользоваться кинетическим уравнением реакции первого порядка: $t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$. Константу скорости реакции можно рассчитать, используя величину периода полупревращения: $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{15,86 \cdot 60} = 7,28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

При разложении 90 % вещества текущая концентрация в системе будет 10 %: $t = \frac{1}{7,28 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{100 \%}{10 \%} = 3163 \text{ с} \approx 52 \text{ мин}$.

При разложении 90 % вещества текущая концентрация в системе будет 10 %: $t = \frac{1}{7,28 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{100 \%}{10 \%} = 3163 \text{ с} \approx 52 \text{ мин}$.

Пример 3. Для реакции энергия активации равна 247,5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Определите константу скорости реакции при 1800 К.

В соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = 4 \cdot 10^4 \cdot 2,7^{-\frac{247500}{8,31 \cdot 1800}} = 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Задачи

3.1. Вычислить энергию активации химической реакции, если при температурах 750 и 800 К константа скорости реакции равна соответственно $4,612 \cdot 10^{-3}$ и $4,099 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3.2. Константа скорости некоторой реакции равна $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить, какое количество вещества прореагирует за 10 мин, если исходная концентрация его равна 0,8 моль/л?

3.3. Период полупревращения равен 60 мин. Определить, какое время потребуется для разложения 40 % исходного вещества, если зависимость логарифма концентрации от времени — прямая линия.

3.4. Для реакции первого порядка энергия активации равна 54,4 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель — $1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Определить константу скорости реакции при 500 К и количество израсходованного вещества за 5 мин, если его исходная концентрация равна 0,61 кмоль/м³.

3.5. Две реакции протекают с одинаковой скоростью при 30 °С. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,18, а второй — 2,91. Определить отношение скоростей этих реакций при 100 °С.

3.6. Для некоторой реакции график зависимости $\lg C$ от времени представляет прямую линию. Константа скорости этой реакции при 45 °С равна $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Какое время потребуется для 30 %-ного разложения вещества?

3.7. Вычислить энергию активации химической реакции, если при температурах 300 и 330 К константа скорости реакции равна соответственно $3,228 \cdot 10^6$ и $2,398 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

3.8. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 20 градусов скорость реакции возрастает в 7,5 раза?

3.9. При проведении химической реакции были смешаны равные объемы растворов реагирующих веществ с равными концентрациями 0,6 моль/л. Через 2,5 часа концентрация одного из продуктов стала 0,122 моль/л. Определить константу скорости реакции. График зависимости $1/C$ от времени для данной реакции представляет прямую линию.

3.10. Определить энергию активации для некоторой реакции, если скорость реакции увеличилась в три раза при возрастании температуры с 300 до 310 К.

3.11. Для реакции первого порядка энергия активации равна 103,5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Определите константу скорости реакции при 1000 К и количество израсходованного вещества за 10 мин, если исходная концентрация равна $0,4 \text{ кмоль/м}^3$.

3.12. Средняя константа скорости некоторой реакции равна $2,07 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Определить, какой процент исходного вещества прореагирует через час после начала реакции.

3.13. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,7. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 35 градусов?

3.14. Константа скорости реакции при 350 К равна $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, энергия активации равна 49 кДж/моль. Определить, сколько процентов исходного вещества прореагирует за 30 дней при 15 °С.

3.15. Константы скорости химической реакции при температурах 27 и 37 °С соответственно равны 3,4 и $8,5 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитать энергию активации для этой реакции.

3.16. Вычислить энергию активации химической реакции, если при температурах 1023 и 1323 К константа скорости реакции равна соответственно $2,8 \cdot 10^{-3}$ и $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3.17. При 155 °С некоторая реакция заканчивается за 18 мин. За какое время закончится эта реакция при 200 °С, если ее температурный коэффициент 2,3?

3.18. Константа скорости этой реакции при 30 °С равна $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Какое время потребуется для 50 %-ного разложения вещества?

3.19. Энергия активации некоторой реакции равна 67 кДж/моль. Константа скорости при 20 °С равна $1,2 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости реакции при 0 °С.

3.20. Для реакции второго порядка энергия активации равна 140 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель — $2 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Определите константу скорости реакции при 500 К и количество израсходованного вещества за 15 мин, если исходная концентрация (C_0) равна $0,5 \text{ кмоль/м}^3$.

3.21. Период полупревращения равен 15,86 мин. Определить, какое время потребуется для разложения 99 %-ного исходного вещества, если в координатах зависимости логарифма концентрации от времени наблюдается прямая линия.

3.22. Вычислить энергию активации химической реакции, если при температурах 520 и 560 К константа скорости реакции равна соответственно $0,234 \cdot 10^{-3}$ и $5,610 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3.23. Константа скорости некоторой реакции равна $2,095 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. Определить концентрацию продукта реакции через один час, если смешать по 0,5 л одномолярных растворов исходных веществ.

3.24. Для реакции первого порядка энергия активации равна 247,5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Определить константу скорости реакции при 1800 К и количество израсходованного вещества за 5 минут, если его исходная концентрация $1,5 \text{ кмоль/м}^3$.

3.25. Для реакции второго порядка энергия активации равна 165,5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель — $1,6 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Определите константу скорости реакции при 430 К и количество израсходованного вещества за 10 мин, если исходная концентрация равна $0,93 \text{ кмоль/м}^3$.

3.26. Константа скорости реакции при 323 К равна $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, энергия активации — 55 100 Дж/моль. Определить, сколько процентов исходного вещества прореагирует за 15 дней при 15 °С.

3.27. Вычислить энергию активации химической реакции, если при температурах 350 и 390 К константа скорости реакции равна соответственно $1,119 \cdot 10^{-4}$ и $7,499 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

3.28. При проведении химической реакции были смешаны равные объемы растворов реагирующих веществ с равными концентрациями 0,8 моль/л. Через 1 час концентрация одного из продуктов стала 0,107 моль/л. Определить константу скорости реакции. Размерность константы скорости химической реакции — л/моль · с.

3.29. Константа скорости некоторой реакции равна $9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить, какое количество вещества прореагирует за 25 мин, если исходная концентрация его равна 0,456 моль/л.

3.30. Константа скорости некоторой реакции равна $3,745 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с. Определить концентрацию продукта реакции через 3 ч, если смешать по 2 л одномолярных растворов исходных веществ.

Глава 4

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, диспергированных до молекул или ионов. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Среди компонентов, образовавших раствор, выделяют растворенные вещества и растворитель. *Растворителем* принято считать компонент, агрегатное состояние которого соответствует агрегатному состоянию раствора. Как правило, это компонент, содержание которого в растворе выше содержания остальных. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы, в частности, водные растворы, в которых растворителем является вода.

Концентрация — это количественная характеристика, отражающая состав раствора. Существуют различные способы выражения концентраций растворов.

1. *Молярная концентрация* — это количество растворенного вещества в единице объема раствора: $C = \frac{n_2}{V}$, где n_2 — количество растворенного вещества, V — объем раствора. В химической практике объем выражают в литрах, поэтому размерность молярной концентрации: моль/л, или М.

2. *Молярная концентрация эквивалента* — это количество эквивалентов растворенного вещества в единице объема раствора: $C = \frac{n_3}{V}$, где n_3 — количество эквивалентов растворенного вещества, V — объем раствора. Размерность молярной концентрации эквивалента: моль/л, или н.

3. *Массовая или весовая доля* — отношение массы компонента к массе раствора. Для двухкомпонентного раствора массовая доля растворенного вещества и растворителя будут рассчитываться соответственно: $\omega_1 = \frac{g_1}{g} \cdot 100\%$ и $\omega_2 = \frac{g_2}{g} \cdot 100\%$,

где g_1 — масса первого компонента (растворителя), g_2 — масса второго компонента (растворенного вещества) и g — масса раствора. Массовая доля выражается либо в долях, либо в процентах. Сумма массовых долей всех компонентов раствора равна единице или 100 %.

4. *Объемная доля* — отношение объема компонента раствора к объему раствора. Объемная доля растворенного вещества:

$$\varphi_2 = \frac{V_2}{V} \cdot 100\%, \text{ где } V_2 \text{ — объем растворенного вещества, } V \text{ —}$$

объем раствора. Объемная доля выражается либо в долях, либо в процентах. Сумма объемных долей всех компонентов раствора равна единице или 100 %.

5. *Мольная доля* — отношение количества компонента раствора к сумме количеств всех компонентов в растворе:

$$x = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%. \text{ Для двухкомпонентного раствора мольная}$$

доля растворенного вещества и растворителя будут рассчитываться

соответственно: $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot 100\%$ и $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot 100\%$, где

n_1 — количество первого компонента, n_2 — количество второго компонента в растворе. Для двухкомпонентного раствора справедливо соотношение: $x_1 + x_2 = 1$. Мольная доля выражается либо в долях, либо в процентах.

6. *Моляльность (m)* — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя: $m = \frac{n_2}{g_1}$, где n_2 — количество

растворенного вещества, g_1 — масса растворителя, выраженная в килограммах.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить молярную концентрацию и моляльность водного раствора серной кислоты, если массовая доля растворенного вещества — 48 %. Плотность раствора — $1,380 \text{ г/см}^3$.

Удобно производить расчеты, выбрав определенную массу раствора, если концентрация выражена в массовых долях. Пусть масса раствора будет 100 г:

$$g = 100 \text{ г. Тогда } g_2 = \frac{\omega_2 \cdot g}{100 \%} = \frac{48 \% \cdot 100 \text{ г}}{100 \%} = 48 \text{ г.}$$

$$\begin{aligned} \text{Количество серной кислоты в растворе: } n_2 &= \frac{g_2}{M_2} = \frac{48 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = \\ &= 0,4898 \text{ моль, где } M_2 \text{ — молярная масса серной кислоты.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Объем раствора рассчитывается по уравнению: } V &= \frac{g}{\rho} = \\ &= \frac{100}{1,38 \text{ г/см}^3} = 72,46 \text{ см}^3 = 72,46 \text{ мл, где } \rho \text{ — плотность раствора.} \end{aligned}$$

Молярная концентрация:

$$C = \frac{n_2}{V} = \frac{0,4898 \text{ моль}}{0,07246 \text{ л}} = 6,760 \text{ моль/л.}$$

Моляльная концентрация:

$$m = \frac{n_2}{g_1} = \frac{0,4898 \text{ моль}}{0,1 \text{ кг}} = 4,898 \text{ моль/кг.}$$

Пример 2. Вычислить массовую и мольную долю растворенного вещества в 4,7 М растворе NaOH. Плотность раствора 1,175 г/см³.

Удобно производить расчеты, выбрав определенный объем раствора, если исходная концентрация выражена в единицах молярности. Пусть объем раствора будет 1 л: $n_{\text{NaOH}} = CV =$
 $= 4,7 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 1 \text{ л} = 4,7 \text{ моль.}$

Для расчета массовой доли необходимо знать массу раствора и растворенного вещества. Масса NaOH связана с количеством вещества:

$$g_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = 4,7 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 188 \text{ г.}$$

Масса раствора связана с его плотностью:

$$g_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \text{ мл} \cdot 1,175 \text{ г/мл} = 1175 \text{ г.}$$

Отсюда массовая доля растворенного вещества:

$$\omega_2 = \frac{g_{\text{NaOH}}}{g_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% = \frac{188 \text{ г}}{1175 \text{ г}} \cdot 100 \% = 16 \%$$

Для расчета мольной доли необходимо знать количества растворенного вещества и растворителя, т. е. воды в растворе. Массу воды в растворе можно найти:

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{р-ра}} - g_{\text{NaOH}} = 1175 \text{ г} - 188 \text{ г} = 987 \text{ г},$$

ее количество

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{987 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 54,8 \text{ моль}.$$

Отсюда мольная доля:

$$x_2 = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaOH}}} \cdot 100 \% = \frac{4,7 \text{ моль} \cdot 100 \%}{54,8 \text{ моль} + 4,7 \text{ моль}} = 7,9 \%$$

Задачи

- 4.1. Массовая доля этилового спирта в растворе 35 %, плотность раствора — 0,9449 г/см³. Найти m , x_1 , x_2 .
- 4.2. Молярная концентрация раствора H₂SO₄ 5M, плотность раствора — 1,290 г/см³. Найти ω_1 , ω_2 , m .
- 4.3. Массовая доля NaCl в водном растворе 12 %, плотность раствора — 1,0857 г/см³. Найти x_2 , m , C .
- 4.4. Молярная концентрация раствора HCl — 4,2 M, плотность раствора — 1,070 г/см³. Найти ω_1 , x_2 , m .
- 4.5. Молярная концентрация раствора HCl — 7,122 M, плотность раствора — 1,115 г/см³. Найти x_1 , ω_2 , m .
- 4.6. Молярная концентрация раствора NaCl — 4,38 M, плотность раствора — 1,164 г/см³. Найти ω_2 , m , x_2 .
- 4.7. Массовая доля HCl в водном растворе 24 %, плотность раствора — 1,118 г/см³. Найти m , x_1 , x_2 .

- 4.8. Молярная концентрация раствора Na_2SO_4 — 1,3 М, плотность раствора — 1,151 г/см³. Найти ω_1, ω_2, m .
- 4.9. Массовая доля H_2SO_4 в водном растворе — 40 %, плотность раствора — 1,303 г/см³. Найти x_2, m, C .
- 4.10. Молярная концентрация раствора этилового спирта — 2,97 М, плотность раствора — 0,9764 г/см³. Найти m, ω_1, x_1 .
- 4.11. Молярная концентрация раствора H_2SO_4 — 2,42 М, плотность раствора — 1,145 г/см³. Найти ω_1, ω_2, m .
- 4.12. Массовая доля K_2CO_3 в водном растворе — 18 %, плотность раствора — 1,1692 г/см³. Найти x_1, m, C .
- 4.13. Молярная концентрация раствора метанола — 6 М, плотность раствора — 0,9666 г/см³. Найти x_1, ω_2, m .
- 4.14. Массовая доля КОН в водном растворе — 28 %, плотность раствора — 1,267 г/см³. Найти x_2, m, x_1 .
- 4.15. Молярная концентрация раствора глицерина — 1,69 М, плотность раствора — 1,034 г/см³. Найти m, ω_1, x_1 .
- 4.16. Массовая доля H_2SO_4 в водном растворе — 30 %, плотность раствора — 1,218 г/см³. Найти m, x_1, C .
- 4.17. Молярная концентрация раствора HNO_3 — 4,17 М, плотность раствора — 1,135 г/см³. Найти ω_1, x_2, m .
- 4.18. Массовая доля NH_4Cl в водном растворе — 8 %, плотность раствора — 1,0227 г/см³. Найти x_2, m, C .
- 4.19. Молярная концентрация раствора H_2SO_4 — 2 М, плотность раствора — 1,125 г/см³. Найти ω_1, x_2, m .
- 4.20. Молярная концентрация раствора ацетона — 4 М, плотность раствора — 0,961 г/см³. Найти m, ω_2, x_2 .
- 4.21. Массовая доля NaCl в водном растворе — 6 %, плотность раствора — 1,0413 г/см³. Найти m, x_2, x_1 .
- 4.22. Массовая доля LiCl в водном растворе — 12 %, плотность раствора — 1,0675 г/см³. Найти x_2, m, C .
- 4.23. Молярная концентрация раствора H_2SO_4 — 0,83 М, плотность раствора — 1,050 г/см³. Найти ω_1, ω_2, m .
- 4.24. Массовая доля NaCl в водном растворе — 10 %, плотность раствора — 1,0707 г/см³. Найти m, x_1, x_2 .
- 4.25. Массовая доля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в водном растворе — 12 %, плотность раствора — 1,046 г/см³. Найти C, m, x_2 .
- 4.26. Молярная концентрация раствора КОН — 4 М, плотность раствора — 1,180 г/см³. Найти x_1, x_2, m .

4.27. Массовая доля метанола в водном растворе — 16 %, плотность раствора — $0,9725 \text{ г/см}^3$. Найти x_2 , m , C .

4.28. Молярная концентрация раствора NaNO_3 — 6,2 М, плотность раствора — $1,317 \text{ г/см}^3$. Найти ω_1 , x_2 , m .

4.29. Массовая доля глицерина в водном растворе — 12 %, плотность раствора — $1,0271 \text{ г/см}^3$. Найти C , m , x_2 .

4.30. Молярная концентрация раствора этанола — 8,1 М, плотность раствора — $0,9352 \text{ г/см}^3$. Найти m , ω_1 , x_1 .

Глава 5

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Коллигативные свойства — это свойства растворов, зависящие от числа частиц растворенного вещества. Коллигативными свойствами растворов являются: понижение давления пара над раствором; понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов по сравнению с температурами замерзания и кипения чистых растворителей; осмотическое давление. Количественные закономерности, описывающие коллигативные свойства растворов, справедливы для идеальных растворов. *Идеальными* являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам и образование которых не сопровождается объемными и тепловыми эффектами.

Понижение давления пара над раствором подчиняется закону Рауля: парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом. Математическая форма записи закона Рауля: $P_i = P_i^0 \cdot x_i$, где P_i — парциальное давление пара i -го компонента в растворе, P_i^0 — давление пара чистого i -го компонента, x_i — мольная доля i -го компонента в растворе. Для двухкомпонентного раствора парциальные давления пара растворителя и растворенного вещества рассчитываются соответственно: $P_1 = P_1^0 \cdot x_1$ и $P_2 = P_2^0 \cdot x_2$. Тогда давление пара над раствором будет: $P = P_1 + P_2$.

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, то для двухкомпонентного раствора также используется следующая формулировка *закона Рауля*: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе. Эта формулировка следует из простого математического преобразования:

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1;$$

$$x_1 = 1 - x_2;$$

$$P_1 = P_1^0(1 - x_2) = P_1^0 - x_2 P_1^0;$$

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P_1}{P_1^0},$$

где ΔP_1 — абсолютное понижение давления пара растворителя, $\frac{\Delta P_1}{P_1^0}$ — относительное понижение давления насыщенного пара растворителя.

Закон Рауля описывает линейную зависимость парциального давления пара от состава раствора. Графическое изображение закона Рауля приведено на рис. 6.

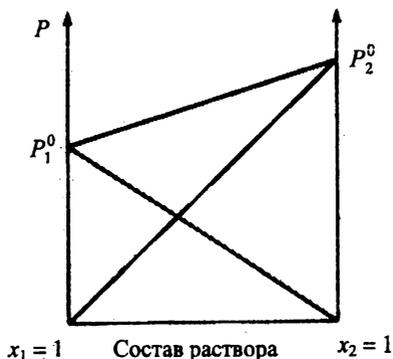


Рис. 6. Графическое изображение закона Рауля

Криоскопия — явление понижения температуры замерзания раствора (T_3) по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (T_3^0), т. е. $T_3^0 > T_3$. Величина понижения температуры замерзания рассчитывается по уравнению: $\Delta T = T_3^0 - T_3$. Степень понижения температуры замерзания зависит от концентрации раствора: $\Delta T = K \cdot m$, где K — криоскопическая константа растворителя, m — моляльность раствора. Физический смысл криоскопической константы — это понижение температуры замерзания раствора с концентрацией 1 моль/кг.

Эбулиоскопия — явление повышения температуры кипения раствора (T_x) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя (T_x^0), т. е. $T_x^0 < T_x$. Величина повышения температуры кипения рассчитывается по уравнению: $\Delta T = T_x - T_x^0$. Степень понижения температуры кипения зависит от концентрации раствора: $\Delta T = E \cdot m$, где E — эбулиоскопическая константа растворителя, m — моляльность раствора. Физический смысл эбулиоскопической константы — это повышение температуры кипения раствора с концентрацией 1 моль/кг.

Величины эбулиоскопической и криоскопической констант зависят только от природы растворителя и приводятся в справочниках физико-химических величин.

Осмоз — процесс односторонней диффузии молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану, или процесс односторонней диффузии молекул растворителя из раствора меньшей концентрации в раствор большей концентрации через полупроницаемую мембрану. Полупроницаемая мембрана проницаема для молекул растворителя, но не проницаема для молекул растворенного вещества. В результате осмоса объем раствора увеличивается. *Осмотическим давлением* (π) называют давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной. Осмотическое давление связано с концентрацией раствора *уравнением Вант-Гоффа*: $\pi = CRT$, где C — молярная концентрация, выраженная в моль/м³.

Контрольные вопросы

1. Истинные растворы и коллоидные системы.
2. Насыщенные растворы. Растворимость.
3. Идеальные растворы. Признаки образования идеального раствора.
4. Насыщенный пар. Давление насыщенного пара жидкости.
5. Закон Рауля, его формулировки и аналитические выражения.
6. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля для реальных растворов.

7. Активность компонента в растворе. Коэффициент активности, его значение для положительных и отрицательных отклонений от идеальности.

8. Температура замерзания жидкости. Явление криоскопии. Связь явления криоскопии с законом Рауля.

9. Величина понижения температуры замерзания растворителя, ее взаимосвязь с концентрацией растворенного вещества. Криоскопическая постоянная, ее физический смысл.

10. Температура кипения жидкости. Явление эбулиоскопии. Связь явления эбулиоскопии с законом Рауля.

11. Величина повышения температуры кипения растворителя, ее взаимосвязь с концентрацией растворенного вещества. Эбулиоскопическая постоянная, ее физический смысл.

12. Сущность криоскопического и эбулиоскопического методов определения молекулярной массы растворенного вещества.

13. Явление осмоса. Причина этого явления. Осмотическое давление.

14. Закон Вант-Гоффа для осмотического давления идеальных растворов.

15. Гипертонические, гипотонические, изотонические растворы. Значение осмотических явлений в биологии и медицине.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить давление пара раствора, в котором находятся 15 г нафталина ($C_{10}H_8$) в 113 г бензола при $20^\circ C$. Давление пара бензола при данной температуре 9953,82 Па.

Бензол — летучее вещество, поэтому переходит в газовую фазу над раствором. Нафталин — нелетучее вещество, парциальное давление пара нафталина равно нулю: $P_{C_{10}H_8} = 0$. Тогда давление пара раствора определяется давлением только бензола как летучего вещества: $P_{p-ра} = P_{C_6H_6}$.

По закону Рауля давление пара компонента пропорционально его мольной доли в растворе: $P_{C_6H_6} = P_{C_6H_6}^0 \cdot x_{C_6H_6}$. Мольная доля бензола в растворе будет:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{C}_6\text{H}_6} &= \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}{n_{\text{C}_6\text{H}_6} + n_{\text{C}_{10}\text{H}_8}} = \frac{\frac{g_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}}{\frac{g_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6}} + \frac{g_{\text{C}_{10}\text{H}_8}}{M_{\text{C}_{10}\text{H}_8}}} = \\
 &= \frac{\frac{113 \text{ г}}{78 \text{ г/моль}}}{\frac{113 \text{ г}}{78 \text{ г/моль}} + \frac{15 \text{ г}}{128 \text{ г/моль}}} = 0,925 \text{ (92,5 \%)} .
 \end{aligned}$$

Тогда давление пара над раствором будет: $P_{\text{р-ра}} = P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 9953,82 \text{ Па} \cdot 0,925 = 9207,28 \text{ Па}$.

Пример 2. После растворения 6,4 г исследуемого вещества в 100 г диэтилового эфира температура кипения эфира повысилась на 0,74 °С. Рассчитать молярную массу растворенного вещества. Эбулиоскопическая константа диэтилового эфира $2,02 \frac{\text{°С} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$.

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем равно: $\Delta T = T_{\text{к}} - T_{\text{к}}^0 = 0,74$. Эта величина связана с моляльной концентрацией раствора: $\Delta T = E \cdot m$. Моляльность:

$m = \frac{n_2}{g_1}$, где n_2 — количество растворенного исследуемого вещества, g_1 — масса растворителя (диэтилового эфира), выраженная в килограммах. Объединив уравнения, находим количество растворенного вещества: $n_2 = \frac{\Delta T \cdot g_1}{E} = \frac{0,74 \text{ °С} \cdot 0,1 \text{ кг}}{2,02 \text{ °С} \cdot \text{кг/моль}} = 0,0366 \text{ моль}$.

Зная массу растворенного вещества, находим молярную массу:

$$M_2 = \frac{g_2}{n_2} = \frac{6,4 \text{ г}}{0,0366 \text{ моль}} = 174,9 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Какое осмотическое давление создает раствор 0,312 г мочевины в 10 г воды при 25 °С? Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

По закону Вант-Гоффа осмотическое давление раствора равно: $\pi = CRT$, где C — молярная концентрация, выраженная в моль/м³. Количество мочевины в растворе: $n = \frac{g}{M} = \frac{0,312 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,0052$ моль. Объем раствора связан с его плотностью: $V = \frac{g_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{g_1 + g_2}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{0,312 \text{ г} + 10 \text{ г}}{1 \text{ г/см}^3} = 10,312 \text{ см}^3$. Объем раствора необходимо выразить в м³: $V = 10,312 \text{ см}^3 = 10,312 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Тогда осмотическое давление раствора будет:

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0052 \text{ моль} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{10,312 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} = 1249 \text{ кПа.}$$

Задачи

5.1. Раствор, содержащий 9 г растворенного вещества-неэлектролита в 250 мл воды, обладает осмотическим давлением $4,56 \cdot 10^5$ Па при 0 °С. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

5.2. Давление пара раствора, содержащего 13 г растворенного вещества-неэлектролита в 100 г воды при 28 °С, составляет 3642 Па. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества. Давление пара воды при указанной температуре 3780 Па.

5.3. При какой температуре будет замерзать водный раствор этилового спирта концентрации 0,4 масс. доли? Молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86.

5.4. Рассчитать, какое осмотическое давление создает раствор 0,312 г мочевины в 10 г воды при 25 °С.

5.5. Вычислить осмотическое давление раствора сахарозы при 0 °С, если при 20 °С осмотическое давление этого же раствора равно $1,066 \cdot 10^5$ Па.

5.6. Определить концентрацию сахара в водном растворе (масс. доли), если раствор закипает при 100,5 °С. Молекулярное повышение температуры кипения воды — 0,52.

5.7. Давление пара чистого ацетона при 20 °С равно 23 940 Па. Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего 5 г

камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23 710 Па. Определить молекулярную массу камфоры.

5.8. Вычислить при 25 °С давление пара раствора глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), концентрация которого 0,2 масс. доли. Давление пара воды при указанной температуре 3167,73 Па.

5.9. Какое количество глицерина нужно добавить к 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до -5 °С? Молекулярное понижение температуры замерзания воды — 1,86.

5.10. Какое количество воды следует взять, чтобы, растворив в нем 4,5 г глицерина при 27 °С, понизить давление пара на 399,7 Па? Давление пара воды при этой температуре 3565 Па.

5.11. После растворения 0,412 г нафталина в 100 г камфоры температура замерзания раствора понизилась на 1,3 °С. Чему равна криоскопическая постоянная камфоры?

5.12. Вычислить молекулярную массу анилина в эфире, если при 30 °С давление пара раствора, содержащего 6,28 г анилина в 740 г эфира ($(C_2H_5)_2O$) 85 800 Па, а давление пара чистого эфира при той же температуре — 86 380 Па.

5.13. Осмотическое давление раствора, содержащего 7,5 г сахара в 625 см³ раствора, составляет $8,307 \cdot 10^4$ Па при 12 °С. Определить молекулярную массу сахара.

5.14. Вычислить давление пара раствора 6,4 г нафталина ($C_{10}H_8$) в 90 г бензола при 20 °С. Давление пара бензола при данной температуре 9953,82 Па.

5.15. После растворения 6,4 г исследуемого вещества в 100 г диэтилового эфира температура кипения эфира повысилась на 0,74 °С. Определить молярную массу растворенного вещества. Молекулярное повышение температуры кипения диэтилового эфира — 2,02.

5.16. Осмотическое давление раствора неэлектролита при 17 °С равно $4,82 \cdot 10^5$ Па. Определить осмотическое давление этого же раствора при 57 °С.

5.17. Вычислить молекулярную массу мочевины, если раствор, содержащий 0,3680 г мочевины в 200 см³ воды, при 20 °С имеет осмотическое давление 74 630 Па.

5.18. В 150 г водного раствора содержится 34,2 г тростникового сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Вычислить давление пара этого раствора при 30 °С, если давление пара воды при этой температуре 4242,3 Па.

5.19. Давление пара эфира $((C_2H_5)_2O)$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $58\,920\text{ Па}$, а давление пара раствора, содержащего $12,4\text{ г}$ бензойной кислоты в 100 г эфира, — $54\,790\text{ Па}$ при той же температуре. Вычислить молекулярную массу бензойной кислоты.

5.20. При какой температуре будет кипеть раствор сахара в воде, если его концентрация $0,5$ масс. доли? Молекулярное повышение температуры кипения воды $0,52$.

5.21. Определить количество сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, растворенного в 270 г воды, если давление пара раствора при $70\text{ }^\circ\text{C}$ $30\,470\text{ Па}$. Давление пара воды при данной температуре — $31\,157\text{ Па}$.

5.22. После растворения $0,412\text{ г}$ нафталина в 100 г камфоры температура замерзания раствора понизилась на $1,3$ градуса. Чему равна криоскопическая постоянная камфоры?

5.23. Определить концентрацию (масс. доли) водного раствора глюкозы, если он замерзает при $-1\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярное понижение температуры замерзания воды — $1,86$.

5.24. Рассчитать концентрацию водного раствора глицерина в масс. долях, если он замерзает при $-0,52\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярное понижение температуры замерзания воды — $1,86$.

5.25. Рассчитать концентрацию водного раствора глицерина в масс. долях, если он замерзает при $-0,62\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярное понижение температуры замерзания воды — $1,86$.

5.26. При какой температуре будет кипеть раствор сахара в воде, концентрация которого $0,5$ масс. доли? Молекулярное повышение температуры кипения воды $0,52$.

5.27. Давление пара эфира $((C_2H_5)_2O)$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $58\,920\text{ Па}$, а давление пара раствора, содержащего $12,4\text{ г}$ бензойной кислоты в 100 г эфира, $54\,790\text{ Па}$ при той же температуре. Вычислить молекулярную массу бензойной кислоты.

5.28. Определить количество сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, растворенного в 270 г воды, если давление пара раствора при $70\text{ }^\circ\text{C}$ $30\,470\text{ Па}$. Давление пара воды при данной температуре — $31\,157\text{ Па}$.

5.29. Определить концентрацию (масс. доли) водного раствора глюкозы, если он замерзает при $-1\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярное понижение температуры замерзания воды — $1,86$.

5.30. Какое количество глицерина нужно добавить к 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до $-5\text{ }^\circ\text{C}$? Молекулярное понижение температуры замерзания воды — $1,86$.

Глава 6

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты — вещества, процесс растворения которых сопровождается процессом диссоциации. *Диссоциация* — распад вещества на ионы. Например, при растворении в воде уксусная кислота обратимо диссоциирует:



В результате устанавливается равновесие между продиссоциировавшей и непродиссоциировавшей формой вещества. Равновесие характеризуется *константой равновесия*:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — равновесные концентрации.

Количественно процесс диссоциации электролита характеризует величина *степени диссоциации* (α) — это отношение количества распавшегося электролита (n) к общему количеству электролита в растворе (n_0): $\alpha = \frac{n}{n_0}$.

Константа диссоциации и степень диссоциации связаны уравнением, называемым *закон разбавления Оствальда*:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Коллигативные свойства зависят от числа частиц растворенного вещества. В процессе диссоциации число частиц увеличивается, что приводит к изменению коллигативных свойств растворов электролитов по сравнению с неэлектролитами, например: $\pi_{\text{электролита}} > \pi_{\text{неэлектролита}}$. Отношение значения некоторого коллигативного свойства раствора данного вещества и значения

того же коллигативного свойства неэлектролита той же концентрации при неизменных прочих параметрах равно *изотоническому коэффициенту* (i): $i = \frac{\pi_{\text{электролита}}}{\pi_{\text{неэлектролита}}}$. Таким образом, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз суммарная эффективная концентрация недиссоциированных молекул и ионов больше, чем концентрация молекул до диссоциации. Отсюда, $\pi_{\text{электролита}} = i \cdot \pi_{\text{неэлектролита}}$ или с учетом закона Вант-Гоффа: $\pi_{\text{электролита}} = i \cdot CRT$. В табл. 4 приведены формулы для расчета коллигативных свойств растворов электролитов.

Таблица 4

Формулы для расчета коллигативных свойств растворов электролитов

Коллигативное свойство	Расчетная формула
Осмотическое давление (закон Вант-Гоффа)	$\pi_{\text{электролита}} = i \cdot CRT$
Давление пара над раствором (закон Рауля)	$\frac{P}{P^0} = i \cdot x$
Повышение температуры кипения раствора	$\Delta T_x = i \cdot E_m$
Понижение температуры замерзания раствора	$\Delta T_z = i \cdot K_m$

Изотонический коэффициент может быть выражен через число частиц растворенного вещества до диссоциации (n_0) и после диссоциации ($n_{\text{после}}$) уравнением: $i = \frac{n_{\text{после}}}{n_0}$. Число частиц после диссоциации связано с величиной степени диссоциации: $n_{\text{после}} = n_0(1 - \alpha) + kn_0\alpha$, где k — число ионов, на которое распадается одна молекула электролита. Отсюда: $i = \frac{n_{\text{после}}}{n_0} = \frac{n_0(1 - \alpha) + kn_0\alpha}{n_0} = 1 + (k - 1)\alpha$. Например: уксусная кислота распадается на два иона ($k = 2$), тогда $i = 1 + (2 - 1)\alpha = 1 + \alpha$.

Контрольные вопросы

1. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Роль растворителя в процессах диссоциации.

2. Степень диссоциации. Классификация электролитов на сильные и слабые.

3. Константа диссоциации слабых электролитов. Закон разбавления Оствальда.

4. Коллигативные свойства растворов электролитов в сравнении с неэлектролитами. Изотонический коэффициент, его связь со степенью диссоциации.

5. Выражения для повышения температуры кипения, понижения температуры замерзания, закона Рауля и закона Вант-Гоффа для растворов электролитов.

Примеры решения задач

Пример 1. Раствор, содержащий 1,23 г бромида натрия в 40 г воды, замерзает при температуре $-0,95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найти кажущуюся степень диссоциации бромида натрия в растворе, если криоскопическая постоянная воды — $1,86\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}/\text{моль}$.

Бромид натрия в водном растворе распадается на ионы в соответствии с уравнением: $\text{NaBr} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Br}^-$, отсюда $k = 2$. Для раствора электролита понижение температуры замерзания раствора рассчитывается по формуле: $\Delta T_3 = i \cdot K_m$. По определению моляльность указанного раствора:

$$m = \frac{n_2}{g_1} = \frac{g_2}{M_2 \cdot g_1} = \frac{1,23\text{ г}}{103\text{ г}/\text{моль} \cdot 0,04\text{ кг}} = 0,299\text{ моль}/\text{кг}.$$

Понижение температуры

замерзания: $\Delta T = T_3^0 - T_3 = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - (-0,95\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,95$. Величина изотонического коэффициента раствора будет:

$$i = \frac{\Delta T_3}{K_m} = \frac{0,95\text{ }^{\circ}\text{C}}{1,86\frac{\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} \cdot 0,299\frac{\text{ моль}}{\text{ кг}}} = 1,71.$$

Изотонический коэффициент

связан с величиной степени диссоциации уравнением:

$$i = 1 + (k - 1)\alpha, \text{ отсюда } \alpha = \frac{i - 1}{k - 1} = \frac{1,71 - 1}{2 - 1} = 0,71 \text{ (71 \%)}.$$

Пример 2. Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен раствору, содержащему $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ CaCl₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4 %.

Глюкоза не является электролитом, поэтому осмотическое давление раствора глюкозы рассчитывается по уравнению: $\pi_{C_6H_{12}O_6} = C_{C_6H_{12}O_6} RT$. Хлорид кальция диссоциирует в растворе в соответствии с уравнением: $CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$, тогда $k = 3$ и осмотическое давление рассчитывается по уравнению: $\pi_{CaCl_2} = i \cdot C_{CaCl_2} RT$. По условию задачи растворы изоосмотичны, т. е. $\pi_{C_6H_{12}O_6} = \pi_{CaCl_2}$. Тогда $C_{C_6H_{12}O_6} RT = i \cdot C_{CaCl_2} RT$ или $C_{C_6H_{12}O_6} = i \cdot C_{CaCl_2}$. Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации: $i = 1 + (k - 1)\alpha = 1 + (3 - 1) \cdot 0,653 = 2,308$. Концентрация раствора глюкозы будет: $C_{C_6H_{12}O_6} = 2,308 \cdot 0,5 \cdot 10^3 = 1,154 \cdot 10^3$ моль/м³.

Задачи

6.1. При растворении 2,05 г NaOH в 100 г воды температура кипения повысилась на 0,496 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации NaOH в растворе, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52.

6.2. Раствор, содержащий 1,23 г бромида натрия в 40 г воды, замерзает при температуре -0,95 °С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации бромида натрия в растворе, если молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86.

6.3. Раствор объемом 1 л, содержащий 0,87 моль тростникового сахара при 18 °С, изоосмотичен 1 л раствора, содержащего 0,5 моль NaCl. Определить степень диссоциации и изотонический коэффициент для раствора хлорида натрия.

6.4. Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен раствору, содержащему $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ CaCl₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4 %.

6.5. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с концентрацией, равной $6,71 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Константа диссоциации кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$.

6.6. Осмотическое давление 0,03 М раствора электролита равно 0,0000141 Па при 0 °С. Кажущаяся степень диссоциации электролита — 60 %. На сколько ионов диссоциирует молекула электролита?

6.7. При растворении 2,55 г КОН в 100 г воды температура кипения повысилась на 0,67 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации NaOH в растворе, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52.

6.8. Раствор, содержащий 1,2 г NaBr в 50 г воды, замерзает при температуре –2 °С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации бромида натрия в растворе, если молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86.

6.9. Раствор глюкозы с концентрацией 0,87 М при 18 °С изотоничен 0,5 М раствору NaCl. Определить степень диссоциации и изотонический коэффициент для раствора хлорида натрия.

6.10. Определить концентрацию водного раствора фруктозы, если этот раствор при 291 К изотоничен раствору, содержащему $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ Ca(OH)₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 70 %.

6.11. Рассчитать, какое осмотическое давление создает раствор 0,35 г нитрата натрия в 15 г воды при 25 °С, если кажущаяся степень диссоциации соли — 80 %.

6.12. Вычислить давление пара раствора 6,4 г хлорида натрия в 90 г воды при 28 °С, если давление пара воды при указанной температуре 3780 Па. Кажущаяся степень диссоциации соли 74 %.

6.13. При какой температуре будет замерзать водный раствор хлорида алюминия с концентрацией 40 масс. %? Молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86. Кажущаяся степень диссоциации соли — 65 %.

6.14. При какой температуре будет закипать водный раствор хлорида алюминия с концентрацией 3 М? Эбулиоскопическая константа воды — 0,52. Кажущаяся степень диссоциации соли — 80 %.

6.15. При растворении 2,05 г NaOH в 100 г воды температура кипения повысилась на 0,496 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации NaOH в растворе, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52.

6.16. Раствор, содержащий 1,23 г бромида натрия в 40 г воды, замерзает при температуре –0,95 °С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации бромида натрия в растворе, если молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86.

6.17. Раствор объемом 1 л, содержащий 0,87 моль тростникового сахара, при 18 °С изоосмотичен 1 л раствора, содержащего 0,5 моль NaCl. Определить степень диссоциации и изотонический коэффициент для раствора хлорида натрия.

6.18. Определить концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен раствору, содержащему $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ CaCl₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4 %.

6.19. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с концентрацией, равной $6,71 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Константа диссоциации кислоты — $1,8 \cdot 10^{-5}$.

6.20. Осмотическое давление 0,03 М раствора электролита равно 0,0000141 Па при 0 °С. Кажущаяся степень диссоциации электролита — 60 %. На сколько ионов диссоциирует молекула электролита?

6.21. При растворении 2,55 г KOH в 100 г воды температура кипения повысилась на 0,67 °С. Определить кажущуюся степень диссоциации NaOH в растворе, если эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,52.

6.22. Раствор, содержащий 1,2 г NaBr в 50 г воды, замерзает при температуре –2 °С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации бромида натрия в растворе, если молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86.

6.23. Раствор глюкозы с концентрацией 0,87 М при 18 °С изотоничен 0,5 М раствору NaCl. Определить степень диссоциации и изотонический коэффициент для раствора хлорида натрия.

6.24. Определить концентрацию водного раствора фруктозы, если этот раствор при 291 К изотоничен раствору, содержащему $0,5 \cdot 10^3$ моль/м³ Ca(OH)₂, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 70 %.

6.25. Рассчитать, какое осмотическое давление создает раствор 0,35 г нитрата натрия в 15 г воды при 25 °С, если кажущаяся степень диссоциации соли — 80 %.

6.26. Вычислить давление пара раствора 6,4 г хлорида натрия в 90 г воды при 28 °С, если давление пара воды при указанной температуре 3780 Па. Кажущаяся степень диссоциации соли — 74 %.

6.27. При какой температуре будет замерзать водный раствор хлорида алюминия с концентрацией 40 масс. %? Молекулярное понижение температуры замерзания — 1,86. Кажущаяся степень диссоциации соли — 65 %.

6.28. При какой температуре будет закипать водный раствор хлорида алюминия с концентрацией 3 М? Эбулиоскопическая константа воды — 0,52. Кажущаяся степень диссоциации соли — 80 %.

Глава 7

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Проводники — это вещества, которые имеют свободные носители заряда, способные перемещаться во внешнем электрическом поле. Различают проводники первого и второго рода. Проводниками первого рода являются вещества, где носителями заряда выступают свободные электроны, например, металлы. Носителями заряда в проводниках второго рода являются ионы. Представителями проводников второго рода являются растворы или расплавы электролитов. Количественными характеристиками способности электролита проводить электрический ток являются: подвижность иона (или абсолютная скорость движения иона), удельная и эквивалентная электропроводности.

Подвижностью иона (U) называют путь (l), пройденный ионом за единицу времени (τ) при единичной напряженности поля (E): $U = \frac{l}{\tau \cdot E}$. Размерность величины подвижности: $\frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$.

Удельная электропроводность раствора (κ) — это электрическая проводимость объема раствора, помещенного между электродами на расстоянии 1 м и площадью 1 м². Удельная электропроводность — величина, обратная удельному сопротивлению (ρ): $\kappa = \frac{1}{\rho}$, отсюда размерность величины удельной электропроводности:

$\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См/м}$, где См —

Сименс.

Эквивалентная электропроводность раствора (λ) — это электропроводность объема раствора электролита, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м, и площадь электродов такова, что между ними попадает только 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

Эквивалентная электропроводность связана с удельной электропроводностью уравнением: $\lambda = V \cdot \kappa$, где V — коэффициент пропорциональности, равный объему раствора в м^3 , содержащему 1 моль растворенного вещества. Объем раствора связан с концентрацией (C). С учетом того, что $1 \text{ моль/л} = 1000 \text{ моль/м}^3$, получаем:

$$V = \frac{1 \text{ моль}}{C (\text{моль/м}^3)} = \frac{1}{1000 \cdot C (\text{моль/л})}.$$

Уравнение взаимосвязи эквивалентной и удельной электропроводности имеет вид: $\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C (\text{моль/л})}$, отсюда раз-

мерность величины эквивалентной электропроводности:

$$\frac{\text{м}^3}{\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

Величина электропроводности раствора зависит от его концентрации. На рис. 7 приведена концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности раствора сильного и слабого электролита от степени разбавления раствора.

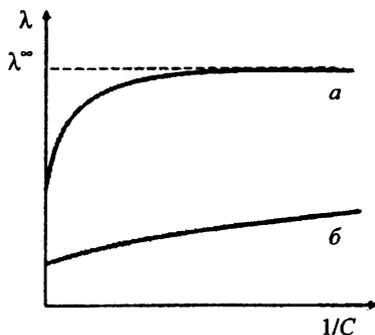


Рис. 7. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности для:

а — сильного электролита; *б* — слабого электролита

С разбавлением раствора электропроводность увеличивается, что обусловлено разделением ионов в растворе. Для бесконечно разбавленного раствора выполняется закон Кольрауша: в беско-

нечно разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга; при этом общая эквивалентная электропроводность раствора равна сумме эквивалентных электропроводностей ионов: $\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$. Величины предельных электропроводностей ионов табулированы.

Предельному разбавлению раствора соответствует максимальное значение электропроводности (λ^∞), где степень диссоциации электролита (α) равна единице, тогда: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$.

Контрольные вопросы

1. Поведение ионов раствора электролита во внешнем электрическом поле. Абсолютная скорость движения иона, ее размерность.

2. Факторы, влияющие на абсолютную скорость движения ионов: размер и радиус иона, природа растворителя, температура раствора, концентрация ионов. «Эстафетный механизм» перемещения катионов водорода и гидроксильных групп.

3. Удельная электропроводность, ее размерность.

4. Факторы, влияющие на величину удельной электропроводности: природа электролита и растворителя, температура. Концентрационные зависимости величины удельной электропроводности для растворов сильных и слабых электролитов.

5. Эквивалентная электропроводность, ее размерность и связь с удельной электропроводностью.

6. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности для растворов сильных и слабых электролитов. Электропроводность раствора при бесконечном разбавлении. Закон Кольрауша.

7. Прямая кондуктометрия: определение степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита, произведения растворимости труднорастворимого соединения.

8. Кондуктометрическое титрование на примере кислотно-основного титрования. Определение точки эквивалентности. Преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с индикаторным титрованием.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора уксусной кислоты с разведением 22,7 л/моль при 25 °С, если известно, что его проводимость при бесконечном разбавлении равна $39,1 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль, константа кислотности $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Эквивалентная электропроводность рассчитывается из уравнения: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$, где α — степень диссоциации уксусной кислоты,

которая связана с константой равновесия уравнением $K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

(закон разбавления Оствальда). Для слабых электролитов, к которым относится и уксусная кислота, степень диссоциации мала, поэтому $1 - \alpha \approx 1$, и уравнение может быть использовано в виде: $K = C\alpha^2$. Концентрация раствора связана обратно пропорционально с величиной разведения. Отсюда степень диссоциации

$$\text{уксусной кислоты: } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1/22,7}} = 0,02.$$

Величина эквивалентной электропроводности будет: $\lambda = \alpha\lambda^\infty = 0,02 \cdot 3,91 \cdot 10^{-3}$ См·м²/моль = $7,82 \cdot 10^{-5}$ См·м²/моль.

Пример 2. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора уксусной кислоты при бесконечном разведении при 298 К, если электропроводности растворов HCl, CH₃COONa, NaCl при бесконечном разведении соответственно равны: 0,0426; 0,0092; 0,0126 См·м²/моль.

По закону Кольрауша электропроводность раствора уксусной кислоты при бесконечном разбавлении: $\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty$. По условию задачи даны значения предельной электропроводности растворов HCl, CH₃COONa, NaCl, которые рассчитываются соответственно: $\lambda_{\text{HCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty$ и $\lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$. Отсюда, электропроводность раствора уксусной кислоты будет:

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty = \lambda_{\text{HCl}}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty;$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty = 0,426 + 0,0092 - 0,0126 = 0,4226 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

Пример 3. Рассчитать растворимость TiO_3 в моль/л и удельную электропроводность насыщенного раствора, если произведение растворимости соли $3,4 \cdot 10^{-6}$, а предельная эквивалентная электропроводность раствора — $115,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Удельная электропроводность чистой воды — $6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См}/\text{см}$.

Произведение растворимости соли (ПР) связано с величиной растворимости (концентрацией насыщенного раствора — S) уравнением: $\text{ПР} = [\text{Ti}^+] \cdot [\text{IO}_3^-] = S \cdot S = S^2$. Отсюда растворимость соли будет: $S = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{3,4 \cdot 10^{-6}} = 0,00184 \text{ моль}/\text{л}$.

Насыщенный раствор малорастворимого соединения обладает проводимостью, которая соответствует эквивалентной проводимости предельно разбавленного раствора (λ^∞) и связана с растворимостью уравнением: $S = \frac{\kappa}{1000 \cdot \lambda^\infty}$. Уравнение применимо для величин, размерность которых соответствует системе СИ.

$$1 \frac{\text{См}}{\text{см}} = 10^2 \frac{\text{См}}{\text{м}};$$

$$1 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}} = 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

Тогда удельная электропроводность может быть рассчитана по уравнению:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{TiO}_3} &= S \cdot \lambda^\infty \cdot 1000 = \\ &= 0,00184 \text{ моль}/\text{л} \cdot 115,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} \cdot 1000 = 0,0213 \text{ См}/\text{м}. \end{aligned}$$

Удельная электропроводность раствора малорастворимого соединения складывается из проводимости воды и ионов соединения: $\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}} + \kappa_{\text{TiO}_3}$. Так как электропроводность чистой воды мала ($6,33 \cdot 10^{-8} \text{ См}/\text{см} = 6,33 \cdot 10^{-6} \text{ См}/\text{м}$), то этой величиной для раствора TiO_3 можно пренебречь.

Задачи

7.1. Определить эквивалентную электропроводность азотистой кислоты при бесконечном разведении (291 К), если электропроводности растворов HCl , NaNO_2 , NaCl при бесконечном разведении соответственно равны: 0,0426; 0,0122; 0,0126 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность 0,5 М раствора, если константа диссоциации HNO_2 равна $4 \cdot 10^{-4}$.

7.2. Удельная электрическая проводимость 0,01 М раствора KCl при 25 °С равна 0,1413 $\text{См}/\text{м}$. Рассчитать молярную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли, если молярная электропроводность при бесконечном разбавлении 0,01499 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$.

7.3. Рассчитать растворимость AgCl в моль/л и удельную электропроводность насыщенного раствора, если произведение растворимости соли $1,8 \cdot 10^{-10}$, а предельные молярные электропроводности ионов Ag^+ и Cl^- равны соответственно $61,9 \cdot 10^{-4}$ и $76,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Удельная электропроводность чистой воды — $6,33 \cdot 10^{-6}$ $\text{См}/\text{м}$.

7.4. Рассчитать эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли KIO_4 в насыщенном растворе, если электропроводности растворов KNO_3 , LiIO_4 , LiNO_3 при бесконечном разведении соответственно равны: 0,014496; 0,00931; 0,00796 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Найти удельную электропроводность раствора KIO_4 , если ПР соли — $8,3 \cdot 10^{-4}$.

7.5. Удельная электропроводность 10 %-ного раствора NaNO_3 $782 \cdot 10^{-4}$ $\text{Ом}/\text{см}$. Эквивалентная электропроводность соли при бесконечном разведении $121,6 \cdot 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Вычислить кажущуюся степень диссоциации электролита, считая плотность раствора равной 1,067 г/мл.

7.6. Удельная электропроводность раствора азотной кислоты — $3123 \cdot 10^{-4}$ $\text{Ом}/\text{см}$, молярная электропроводность того же раствора — 0,03071 $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$. Определить pH раствора кислоты.

7.7. Определить удельную электропроводность, pH раствора и константу диссоциации CH_3COOH , если эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты при разведении

64 л/моль составляет $12,9 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Предельные подвижности катиона и аниона составляют соответственно 349,8; 41,9 См·см²/моль.

7.8. Определить эквивалентную электропроводность пропионовой кислоты при бесконечном разведении (298 К), если электропроводности растворов C₂H₅COOK, HNO₃, KNO₃ при бесконечном разведении соответственно равны $10,94 \cdot 10^{-3}$; $43,13 \cdot 10^{-3}$; $14,50 \cdot 10^{-3}$ См·м²/моль. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность 0,4 М раствора пропионовой кислоты, если константа диссоциации равна $1,34 \cdot 10^{-5}$.

7.9. Удельная электропроводность 0,02 М раствора KCl при 298 К равна 0,2765 См/м. Рассчитать молярную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли, если молярная электропроводность при бесконечном разбавлении $0,01499$ См·м²/моль.

7.10. Рассчитать растворимость и удельную электропроводность насыщенного раствора AgBr, если произведение растворимости соли — $6 \cdot 10^{-13}$, а предельные молярные электропроводности ионов Ag⁺ и Br⁻ равны соответственно $61,9 \cdot 10^{-4}$ и $78,1 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Удельная электропроводность чистой воды — $6,33 \cdot 10^{-6}$ См/м.

7.11. Рассчитать эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли TlBrO₃ в насыщенном растворе, если электропроводности растворов TlNO₃, LiBrO₃, LiNO₃ при бесконечном разведении соответственно равны $146,2 \cdot 10^{-4}$; $94,4 \cdot 10^{-4}$; $79,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Найти удельную электропроводность раствора TlBrO₃, если ПР соли — $1,7 \cdot 10^{-4}$.

7.12. Удельная электропроводность 5 %-ного раствора NH₄Cl — $918 \cdot 10^{-4}$ Ом/см. Эквивалентная электропроводность соли при бесконечном разведении — $0,01499$ См·м²/моль. Вычислить кажущуюся степень диссоциации электролита, считая плотность раствора равной $1,014$ г/см³.

7.13. Удельная электропроводность раствора гидроксида натрия $2242 \cdot 10^{-4}$ Ом/см, молярная электропроводность того же раствора — $0,01405$ См·м²/моль. Определить pH раствора щелочи.

7.14. Определить удельную электропроводность, pH раствора и константу диссоциации C₂H₅COOH, если эквивалентная

электропроводность раствора пропионовой кислоты при разведении 128 л/моль составляет $15,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Предельные подвижности катиона и аниона составляют соответственно 349,8; 35,8 См·см²/моль.

7.15. Определить эквивалентную электропроводность циановодородной кислоты при бесконечном разведении (298 К), если электропроводности растворов NaCN, HCl, NaCl при бесконечном разведении соответственно равны 0,0128; 0,0426; 0,0126 См·м²/моль. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность 0,1 М раствора, если константа диссоциации кислоты равна $7,9 \cdot 10^{-10}$.

7.16. Удельная электропроводность 0,1 М раствора KCl при 298 К равна 0,01288 См/см. Рассчитать молярную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли, если молярная электропроводность при бесконечном разбавлении 149,9 См·см²/моль.

7.17. Рассчитать растворимость AgI в моль/л и удельную электропроводность насыщенного раствора, если произведение растворимости соли — $8,3 \cdot 10^{-17}$, а предельные молярные электропроводности ионов Ag⁺ и I⁻ равны соответственно $61,9 \cdot 10^{-4}$ и $76,8 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Удельная электропроводность чистой воды — $6,33 \cdot 10^{-6}$ См/м.

7.18. Рассчитать эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли TlCl в насыщенном растворе, если электропроводности растворов TlNO₃, LiCl, LiNO₃ при бесконечном разведении соответственно равны: $146,2 \cdot 10^{-4}$; $115 \cdot 10^{-4}$; $79,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Найти удельную электропроводность раствора TlCl, если ПР соли — $1,7 \cdot 10^{-4}$.

7.19. Удельная электропроводность 15 %-ного раствора KCl — $2020 \cdot 10^{-4}$ Ом/см. Эквивалентная электропроводность соли при бесконечном разведении — $0,01499$ См·м²/моль. Вычислить кажущуюся степень диссоциации электролита, считая плотность раствора равной $1,097$ г/см³.

7.20. Удельная электропроводность раствора соляной кислоты — $3948 \cdot 10^{-4}$ Ом/см, молярная электропроводность того же раствора — $0,0281$ См·м²/моль. Определить pH раствора кислоты.

7.21. Определить эквивалентную электропроводность NH₄OH при бесконечном разведении (298 К), если электропроводности

растворов NH_4Br , KOH , KBr при бесконечном разведении соответственно равны $1,51 \cdot 10^{-2}$; $2,72 \cdot 10^{-2}$; $1,52 \cdot 10^{-2}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность $0,3 \text{ М}$ раствора, если константа диссоциации NH_4OH равна $6,3 \cdot 10^{-5}$.

7.22. Удельная электрическая проводимость 1 М раствора KCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $11,180 \text{ См/м}$. Рассчитать молярную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли, если молярная электропроводность при бесконечном разведении — $149,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

7.23. Рассчитать растворимость TlBr в моль/л и удельную электропроводность насыщенного раствора, если произведение растворимости соли $3,9 \cdot 10^{-6}$, а предельные молярные электропроводности ионов Tl^+ и Br^- равны соответственно $74,7 \cdot 10^{-4}$ и $78,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Удельная электропроводность чистой воды — $6,33 \cdot 10^{-6} \text{ См/м}$.

7.24. Рассчитать эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли NaIO_4 в насыщенном растворе, если электропроводности растворов NaNO_3 , LiIO_4 , LiNO_3 при бесконечном разведении соответственно равны $0,012156$; $0,00931$; $0,00796 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Найти удельную электропроводность раствора NaIO_4 , если ПР соли — $3 \cdot 10^{-3}$.

7.25. Удельная электропроводность раствора гидроксида калия при 288 К составляет $2723 \cdot 10^{-4} \text{ Ом/см}$, молярная электропроводность раствора в тех же условиях — $0,01689 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Определить pH раствора щелочи.

7.26. Определить эквивалентную электропроводность HCOOH при бесконечном разведении (298 К), если электропроводности растворов HCOOK , KBr , HBr при бесконечном разведении соответственно равны $128,14$; $151,69$; $427,94 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность $0,5 \text{ М}$ раствора, если константа диссоциации муравьиной кислоты равна $1,77 \cdot 10^{-4}$.

7.27. Рассчитать эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли CsClO_4 в насыщенном растворе, если электропроводности растворов CsI , NaClO_4 , NaI при бесконечном разведении соответственно равны 154 ; $117,4$; $126,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Найти удельную электропроводность раствора CsClO_4 , если ПР соли — $4 \cdot 10^{-3}$.

7.28. Определить удельную электропроводность, рН раствора и константу диссоциации CH_2ClCOOH , если эквивалентная электропроводность раствора хлоруксусной кислоты при разведении 32 л/моль составляет $77,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Предельные подвижности катиона и аниона составляют соответственно 349,8; 39,8 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

7.29. Определить эквивалентную электропроводность фтороводородной кислоты при бесконечном разведении (298 К), если электропроводности растворов NaF , HNO_3 , NaNO_3 при бесконечном разведении соответственно равны 0,0106; 0,0421; 0,0122 $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Рассчитать степень диссоциации и эквивалентную электропроводность 0,5 М раствора фтороводородной кислоты, если константа ее диссоциации равна $6,61 \cdot 10^{-4}$.

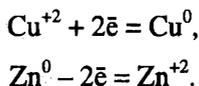
7.30. Рассчитайте эквивалентную электропроводность труднорастворимой соли RbClO_4 в насыщенном растворе, если электропроводности растворов RbI , NaClO_4 , NaI при бесконечном разведении соответственно равны 154,6; 117,4; 126,9 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Найдите удельную электропроводность раствора RbClO_4 , если ПП соли — $2,5 \cdot 10^{-3}$.

Глава 8

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент — химический источник электрического тока, где химическая энергия преобразуется в электрическую за счет самопроизвольной химической реакции.

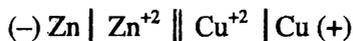
Например, взаимодействие металлического цинка с раствором соли меди — самопроизвольная химическая реакция, где в процессе восстановления участвуют ионы меди, а окисления — атомы цинка:



Гальванический элемент, работающий на реакции взаимодействия цинка с ионами меди, получил название *элемент Даниэля — Якоби*.

Элемент Даниэля — Якоби состоит из двух электродов (цинкового и медного), помещенных в растворы солей цинка и меди, солевого мостика, обеспечивающего перемещение ионов, и внешней цепи, где формируется направленный поток электронов — электрический ток. Устройства, где металл находится в растворе соответствующей соли, принято называть *электродами первого рода*. Электрод, на поверхности которого происходит окисление, называется *анодом*. Электрод, на поверхности которого происходит восстановление, называется *катодом*.

В соответствии с правилами ИЮПАК для гальванического элемента принята следующая форма записи:



Одна вертикальная черта обозначает границу раздела фаз, две — солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод, который обозначают минусом, находился слева. Электродные реакции принято записывать как реакции восстановления, вне зависимости от реального направления протекания процесса на электроде.

Эффективность работы гальванического элемента характеризуется величиной *электродвижущей силы* ЭДС (ϵ), которая определяется как сумма всех скачков потенциала в цепи обратимо работающего гальванического элемента. Основной вклад в величину ЭДС дают скачки потенциала на границе раздела электрод — раствор электролита, называемые *электродные потенциалы* (ϕ). Величина электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста.

Для электродного процесса в общем виде в направлении восстановления $Me^{+n} + ne = Me^0$, где n — число электронов, участвующих в процессе, уравнение Нернста имеет вид:

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Me^{+n}]},$$

где ϕ^0 — стандартный электродный потенциал, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — постоянная Фарадея, равная 96 485,3 Кл, $[Me^{+n}]$ — молярная концентрация ионов металла в растворе. Значения стандартных электродных потенциалов табулируются.

Под логарифмом находится выражение для константы равновесия электродного процесса, записанного в направлении восстановления. Если под логарифмом будет выражение, обратное константе равновесия, то уравнение будет иметь вид:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{+n}].$$

Если значение потенциала привести к стандартным условиям, т. е. $T = 298$ К, и перейти от натурального логарифма к десятичному логарифму, то можно рассчитать множитель: $\frac{RT_{2,3}}{F} = 0,059$. Исходя из этого, уравнение Нернста приобретает еще более простой вид: $\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}]$, широко используемый для расчетов.

Для *электродов второго рода*, где металл покрыт слоем труднорастворимой соли того же металла и помещен в раствор соли одноименного аниона (A^{-n}), уравнение Нернста для расчета

электродного потенциала имеет вид: $\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg [A^{-n}]$, где $[A^{-n}]$ — концентрация анионов растворимой соли. Как правило, концентрация анионов поддерживается постоянной и равной концентрации насыщенного при 25 °С раствора. Тогда потенциал электрода второго рода становится постоянной табулированной величиной.

Для расчета ЭДС гальванического элемента необходимо просуммировать все скачки потенциала в электрохимической цепи $\varepsilon = \sum \varphi_i$. Учитывая, что на аноде протекает процесс окисления, а в соответствии с уравнением Нернста потенциал рассчитывается для обратного процесса восстановления, уравнение для расчета ЭДС приобретает вид: $\varepsilon = \varphi_{\text{катода (+)}} - \varphi_{\text{анода (-)}}$.

Контрольные вопросы

1. Гальванический элемент, его устройство: полуэлементы, катод, анод, внешняя цепь, внутренняя цепь. Электродные процессы. Схематическая запись гальванического элемента.
2. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента, ее расчет.
3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста для электродного потенциала.
4. Химический и концентрационный гальванический элемент. Уравнение Нернста для химического и концентрационного гальванического элемента.
5. Численные значения стандартных электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод, его устройство, электрохимические процессы. Водородная шкала.
6. Электроды первого рода. Примеры.
7. Электроды второго рода. Устройство хлорсеребряного и каломельного электродов. Уравнение Нернста для электродов второго рода.
8. Окислительно-восстановительные электроды. Хингидронный электрод. Уравнение Нернста для хингидронного электрода.
9. Потенциометрия, сущность метода, используемые электроды.

10. Потенциометрическое определение рН жидких сред с использованием водородного электрода, хингидронного электрода и стеклянного электрода.

Примеры решения задач

Пример 1. Потенциал никелевого электрода равен $-0,31$ В. Рассчитать концентрацию ионов никеля в растворе при температуре 25 °С, если стандартный электродный потенциал равен $-0,25$ В.

Электродный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста для никелевого электрода: $\Phi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}} = \Phi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ni}^{+2}]$. Так как электродный процесс имеет вид $\text{Ni}^{+2} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$, то $n = 2$. Логарифм концентрации ионов будет:

$$\lg [\text{Ni}^{+2}] = \frac{(\Phi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}} - \Phi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}}^0) \cdot 2}{0,059} = \frac{(-0,34 + 0,25) \cdot 2}{0,059} = -3,05,$$

отсюда $[\text{Ni}^{+2}] = 10^{-3,05} = 8,91 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 2. Вычислить рН биологического объекта, если при 298 К ЭДС гальванического элемента, составленного из хингидронного и каломельного электродов, равна 210 мВ. Потенциал каломельного электрода равен $0,242$ В. Стандартный потенциал хингидронного электрода равен $0,699$ В.

Так как потенциал каломельного электрода меньше, чем хингидронного, то ЭДС гальванического элемента рассчитывается по уравнению: $\epsilon = \Phi_x - \Phi_k$. Электродный процесс хингидронного электрода имеет вид: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, поэтому электродный потенциал рассчитывается по уравнению:

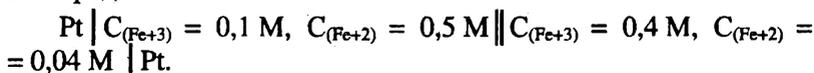
$\Phi_x = \Phi_x^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$. Так как в потенциометрических измерениях $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$, то уравнение будет иметь вид: $\Phi_x = \Phi_x^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$. Учитывая, что $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$,

уравнение для электродного потенциала будет $\varphi_x = \varphi_x^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$, а для ЭДС $\varepsilon = \varphi_x^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - \varphi_x$. Отсюда:

$$\text{pH} = \frac{\varphi_x^0 - \varphi_x - \varepsilon}{0,059} = \frac{0,669 - 0,242 - 0,210}{0,059} = 3,68.$$

Задачи

8.1. Вычислить при 298 К ЭДС концентрационного элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных электродов. Схема элемента:



8.2. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из медного и свинцового электродов, если концентрации растворов AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равны 0,1 и 0,05 М соответственно и стандартные электродные потенциалы: $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$.

8.3. Определить концентрацию ионов меди, если ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и цинкового электродов, 0,907 В. Концентрация соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 моль/л. Стандартные электродные потенциалы $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

8.4. ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного и каломельного электродов, равна 360 мВ. Потенциал каломельного электрода сравнения — 0,242 В. Вычислить pH среды и составить схему гальванического элемента.

8.5. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из свинцового и хлорсеребряного электродов, если концентрация раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равна 0,005 М. Стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$. Потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В.

8.6. Рассчитать электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, электродный процесс которого $\text{Cu}^{+2} + \bar{e} = \text{Cu}^+$. Стандартный электродный потенциал этого процесса 0,153 В. Концентрации ионов Cu^{+2} и Cu^+ равны 0,1 и 0,005 М соответственно.

8.7. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из цинкового и никелевого электродов, если концентрации растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ равны 0,01 и 0,05 М соответственно и стандартные электродные потенциалы $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$.

8.8. При температуре 291 К ЭДС гальванической цепи, составленной из хингидронного и хлорсеребряного электродов, равна 0,133 В. Определить рН раствора, если потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В, а стандартный электродный потенциал хингидронного 0,704 В.

8.9. Потенциал кадмиевого электрода $-0,47 \text{ В}$. Рассчитать концентрацию ионов кадмия в растворе при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, если стандартный электродный потенциал равен $-0,40 \text{ В}$.

8.10. ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и каломельного электродов, 1,21 В. Потенциал каломельного электрода 0,242 В, а стандартный потенциал медного электрода 0,34 В. Рассчитать концентрацию ионов меди в растворе.

8.11. Вычислить при 298 К ЭДС концентрационного элемента, схема которого:



Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных электродов меди и железа 0,153 и 0,771 В соответственно.

8.12. Определить рН среды, если при измерении ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного электрода и каломельного электрода сравнения, получено значение 215 мВ. Потенциал каломельного электрода 0,242 В.

8.13. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из железного и каломельного электродов, если концентрация раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ равна 0,05 М. Стандартный электродный потенциал: $\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$. Потенциал каломельного электрода 0,242 В.

8.14. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из никелевого и серебряного электродов, если концентрации растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 равны 0,001 и 0,03 М соответственно и стандартные электродные потенциалы $\varphi^0_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}$, $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$.

8.15. Рассчитать электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, электродный процесс которого $C_2H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_2H_4(OH)_2$. Стандартный электродный потенциал этого процесса 0,699 В. Концентрации $C_2H_4O_2$, H^+ и $C_2H_4(OH)_2$ равны 0,01; 0,2; 0,001 М соответственно.

8.16. Определить концентрацию ионов никеля, если ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и никелевого электродов, 1,07 В. Концентрация ионов меди — 0,01 моль/л. Стандартные электродные потенциалы $\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25$ В, $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В.

8.17. При температуре 298 К ЭДС гальванической цепи, составленной из хингидронного и каломельного электродов, равна 0,75 В. Определить рН раствора, если потенциал каломельного электрода 0,242 В, а стандартный электродный потенциал хингидронного 0,704 В.

8.18. Потенциал медного электрода 0,28 В. Рассчитать концентрацию ионов меди в растворе при температуре 25 °С, если стандартный электродный потенциал 0,34 В.

8.19. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из никелевого и хлорсеребряного электродов, если концентрация раствора $Ni(NO_3)_2$ равна 0,004 М. Стандартный электродный потенциал $\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25$ В. Потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В.

8.20. ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряного и хлорсеребряного электродов, 0,83 В. Потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В, а стандартный потенциал серебряного электрода 0,80 В. Рассчитать концентрацию ионов серебра в растворе.

8.21. Вычислить при 298 К ЭДС концентрационного элемента, схема которого $Zn | C_{(Zn^{2+})} = 0,01 \text{ М} || C_{(Zn^{2+})} = 0,4 \text{ М} | Zn$.

8.22. Определить рН среды, если при изменении ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного электрода и каломельного электрода сравнения, получено значение 255 мВ. Потенциал каломельного электрода 0,242 В.

8.23. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из свинцового и медного электродов, если концентрации растворов $Pb(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ равны 0,001 и 0,02 М соответственно и стандартные электродные потенциалы: $\varphi^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13$ В, $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ В.

8.24. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из медного и серебряного электродов, если концентрации растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 равны 0,01 и 0,03 М соответственно и стандартные электродные потенциалы $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

8.25. Рассчитать электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода, электродный процесс которого $\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$. Стандартный электродный потенциал этого процесса 0,15 В. Концентрации ионов Sn^{+4} и Sn^{+2} 0,05 и 0,02 М соответственно.

8.26. Определить концентрацию ионов олова, если ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и оловянного электродов, 1,25 В. Концентрация ионов меди — 0,001 моль/л. Стандартные электродные потенциалы $\varphi_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

8.27. При температуре 298 К ЭДС гальванической цепи, составленной из хингидронного и хлорсеребряного электродов, равна 0,355 В. Определить рН раствора, если потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В, а стандартный электродный потенциал хингидронного 0,704 В.

8.28. Потенциал серебряного электрода 0,73 В. Рассчитать концентрацию ионов серебра в растворе при температуре 25 °С, если стандартный электродный потенциал 0,80 В.

8.29. Вычислить ЭДС гальванического элемента при 298 К, составленного из кобальтового и каломельного электродов, если концентрация раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ равна 0,01 М. Стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Co}^{+2}/\text{Co}}^0 = -0,28 \text{ В}$. Потенциал каломельного электрода 0,242 В.

8.30. ЭДС гальванического элемента, составленного из свинцового и хлорсеребряного электродов, 1,11 В. Потенциал хлорсеребряного электрода 0,222 В, а стандартный потенциал свинцового электрода $-0,13 \text{ В}$. Рассчитать концентрацию ионов свинца в растворе.

Глава 9

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Отличительной особенностью конденсированной (жидкой или твердой) фазы является наличие поверхности. Молекулы вещества, расположенные на поверхности, находятся в особых условиях по сравнению с молекулами в глубине фазы. Силы межмолекулярного взаимодействия, действующие на одну молекулу внутри фазы со стороны соседних молекул, взаимно скомпенсированы. Любая молекула на поверхности притягивается молекулами, находящимися внутри фазы (притяжением молекул газовой фазы вследствие ее разреженности можно пренебречь). В результате несимметричного притяжения появляется равнодействующая сила межмолекулярного взаимодействия, направленная в глубь фазы. Таким образом, молекулы поверхности находятся в особом энергетическом состоянии, что можно характеризовать величиной *поверхностного натяжения* (σ).

Поверхностное натяжение как физическая величина имеет двойной смысл: энергетический и силовой. *Поверхностное натяжение (энергетический смысл)* — это работа (A) по созданию единицы поверхности раздела фаз (S):

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{A}{1 \text{ м}^2} = A. \text{ Поверх-$$

ностное натяжение (силовой смысл) — это сила (F), действующая на единицу длины поверхности (l): $\sigma = \frac{F}{l} = \frac{F}{1 \text{ м}} = F$. Сила

поверхностного натяжения направлена тангенциально поверхности и стремится сократить поверхность. Отсюда единицы измерения

$$\text{поверхностного натяжения: } [\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Для экспериментального определения величины поверхностного натяжения жидкостей используют методы: измерения величины капиллярного поднятия, счета капель, измерения максимального давления проскока пузырька воздуха в жидкость.

В табл. 45 приведены расчетные формулы соответствующих методов.

Таблица 5

Формулы для расчета величины поверхностного натяжения жидкостей	
Экспериментальный метод	Расчетная формула
Метод измерения величины капиллярного поднятия	$\sigma = \frac{\rho \cdot h \cdot r \cdot g}{2}$
Метод счета капель	$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n \cdot 2\pi \cdot r}$
Метод измерения максимального давления проскока пузырька воздуха в жидкость	$\sigma = \frac{P_{вн} \cdot r}{2}$

Уравнения для расчета поверхностного натяжения содержат величины: ρ — плотность жидкости (кг/м^3), r — радиус капилляра (м), g — ускорение свободного падения ($g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с} \approx 10 \text{ м}^2/\text{с}$), h — высота поднятия жидкости в капилляре (м), V — объем жидкости в стагагмометре (м^3), n — число капель, $P_{вн}$ — внешнее давление, создающее проскок пузырька воздуха в жидкость (Па).

Поверхностное натяжение водных растворов может отличаться от поверхностного натяжения чистого растворителя. По способу влияния на поверхностное натяжение все вещества делятся на три группы. *Поверхностно-неактивные вещества* (ПНВ) — не изменяют поверхностное натяжение растворителя.

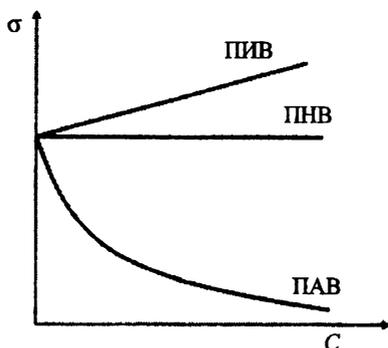


Рис. 8. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПНВ и ПИВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — уменьшают поверхностное натяжение. Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) — увеличивают поверхностное натяжение. Графическая зависимость величины поверхностного натяжения от концентрации раствора, измеренная при постоянной температуре, называется *изотермой поверхностного натяжения*. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, ПНВ и ПИВ приведены на рис. 8.

Контрольные вопросы

1. Состояние молекул на поверхности раздела «жидкость — газ» и в глубине жидкой фазы.
2. Внутреннее давление, его размерность.
3. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Энергетический и силовой смысл поверхностного натяжения, опыт Дюпре. Размерность величины поверхностного натяжения.
4. Связь внутреннего давления и поверхностного натяжения. Факторы, влияющие на эти величины.
5. Методы определения величины поверхностного натяжения: метод капиллярного поднятия, метод счета капель, метод максимального давления, необходимого для проскока пузырька воздуха в жидкость.
6. Изотерма поверхностного натяжения растворов ПНВ. Строение молекул ПНВ для водных растворов. Примеры.
7. Изотерма поверхностного натяжения растворов ПИВ. Распределение молекул растворенного вещества между поверхностью и объемом фазы. Строение молекул ПИВ для водных растворов. Примеры.
8. Изотерма поверхностного натяжения растворов ПАВ. Распределение молекул растворенного вещества между поверхностью и объемом фазы. Строение молекул ПАВ для водных растворов. Примеры. Поверхностная активность ПАВ. Правило Траубе — Дюкло.

Примеры решения задач

Пример 1. В капилляр был затянута столбик ртути на длину 7,3 см, при этом вес ртути составил 1,3955 г. Вода поднялась в этом же капилляре на высоту 2,25 см. Определить поверхностное натяжение воды. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

В капилляре ртуть имеет форму цилиндра. Поэтому ее объем может быть найден как: $V = h \cdot \pi r^2$, где h — длина столбика ртути, r — радиус капилляра. С другой стороны, объем ртути: $V = \frac{m_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}}$.

$$\text{Отсюда: } \frac{m_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}} = h \cdot \pi r^2, \text{ радиус капилляра будет: } r = \sqrt{\frac{m_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}} \cdot h \cdot \pi}} =$$

$$= \sqrt{\frac{1,3955 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{13,56 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot 3,14}} = 0,0052 \text{ м. Тогда поверхностное}$$

натяжение воды:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h \cdot r \cdot g}{2} =$$

$$= \frac{1 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot 0,0052 \text{ м} \cdot 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}}{2} = 70 \frac{\text{мН}}{\text{м}}.$$

Пример 2. Масса раствора ПАВ, выпущенного из сталагмометра 25 °С, 4,3275 г, а число капелл — 73. Определить поверхностное натяжение раствора, если масса воды, выпущенная из того же сталагмометра — 4,7382 г, а число ее капель — 29. Поверхностное натяжение воды — 72,55 мН/м.

Поверхностное натяжение при использовании метода счета капель рассчитывается по уравнению: $\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n \cdot 2\pi \cdot r} = \frac{m \cdot g}{n \cdot 2\pi \cdot r}$, где m — масса жидкости, выпущенной из сталагмометра. Для раствора ПАВ уравнение будет иметь вид: $\sigma_{\text{ПАВ}} = \frac{m_{\text{ПАВ}} \cdot g}{n_{\text{ПАВ}} \cdot 2\pi \cdot r}$.

Уравнение для воды: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2\pi \cdot r}$. Можно объединить

уравнения, выразив радиус капилляра из одного уравнения и подставив полученное выражение в другое. Тогда $\sigma_{\text{ПАВ}} = \frac{m_{\text{ПАВ}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{ПАВ}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4,3275 \text{ г} \cdot 32 \cdot 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{73 \cdot 4,7382 \text{ г}} = 29,05 \text{ Мн/м}$.

Задачи

9.1. Рассчитать поверхностное натяжение анилина, если с помощью сталагмометра получены следующие данные: число капель анилина — 42, его плотность — 1,4 г/мл, число капель воды — 18, ее плотность — 1 г/мл. Поверхностное натяжение воды при температуре эксперимента — 73,78 мН/м.

9.2. Вычислить поверхностное натяжение ацетона при 20 °С, учитывая, что в капиллярной трубке радиусом 0,025 см ацетон поднимается на высоту 2,56 см. Плотность ацетона при указанной температуре — 791 кг/м³.

9.3. Вычислить давление при проскакивании пузырька на границе с воздухом раствора ПАВ, если поверхностное натяжение раствора 60,1 · 10⁻³ Н/м при 293 К. Давление при проскакивании пузырька на границе с водой равно 1182 Па. Поверхностное натяжение воды — 72,55 мДж/м².

9.4. Масса 318 капель воды равна 5 г, а диаметр капилляра сталагмометра — 0,8 мм. Рассчитать поверхностное натяжение воды. Плотность воды — 1 г/см³.

9.5. Вычислить поверхностное натяжение глицерина на границе с воздухом при 293 К, если методом максимального давления пузырька получены следующие результаты: давление при проскакивании пузырька равно 13,2 · 10² Па, радиус капилляра — 0,3 мм.

9.6. Поверхностное натяжение метилового спирта при 20 °С равно 22,6 · 10⁻³ Н/м. Чему равен радиус капилляра, в котором эта жидкость сможет подняться на 1,5 см? Плотность спирта при данной температуре — 793 кг/м³.

9.7. Вычислить поверхностное натяжение воды, если при 298 К вода поднялась в капилляре на высоту 36,8 мм. При заполнении капилляра ртутью длина столбика и масса ртути составили 8,04 см и 0,565 г соответственно. Плотность ртути — 13,54 г/мл, плотность воды — 0,997 г/мл.

9.8. Поверхностное натяжение воды при температуре 18 °С равно $72,38 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Определить число капель воды, вытекающее из капилляра сталагмометра, если масса воды — 2,33 г, радиус капилляра — 0,33 мм.

9.9. Вычислить давление при проскакивании пузырька на границе раздела ацетон — воздух, если поверхностное натяжение ацетона $23,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 293 К. Диаметр капилляра — 0,07 см.

9.10. Определить поверхностное натяжение раствора ПАВ с плотностью 0,893 г/мл, если использован капилляр, где вода поднялась на высоту 35 мм при температуре 20 °С. Плотность воды — 998 кг/м³, поверхностное натяжение — $72,75$ мДж/м².

9.11. Вычислить поверхностное натяжение глицерина, если в капилляре радиусом $0,4 \cdot 10^{-3}$ м жидкость поднялась на высоту 26,8 мм. Плотность глицерина равна 1,26 г/мл.

9.12. Определить число капель жидкости, вытекающей из сталагмометра, если ее плотность — 1,12 г/см³, поверхностное натяжение — $48,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Среднее число капель воды, вытекающей из сталагмометра, равно 50, а ее поверхностное натяжение — $72,38 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

9.13. Поверхностное натяжение воды при 60 °С составляет 66,04 мДж/м², ее плотность — 0,987 г/мл. Определить диаметр капилляра, если при температуре опыта вода поднялась на высоту 25 мм.

9.14. Масса раствора этилового спирта, выпущенного из сталагмометра при 24 °С, — 4,3918 г, а число капель, — 75. Определить поверхностное натяжение раствора, если масса воды, выпущенная из того же сталагмометра, — 4,6386 г, а число ее капель — 29. Поверхностное натяжение воды — $72,55 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

9.15. Определить число капель ацетона, вытекающего из сталагмометра, если его масса — 4,12 г, поверхностное натяжение — 23,7 мН/м. Радиус капилляра сталагмометра — 0,8 мм.

9.16. Вычислить поверхностное натяжение нитробензола на границе с воздухом при 20 °С, если методом максимального дав-

ления пузырька получены следующие результаты: давление при проскакивании пузырька — $13,2 \cdot 10^2$ Па, радиус капилляра — 0,25 мм.

9.17. Поверхностное натяжение воды при 25 °С равно $0,07196$ Дж/м², а плотность — 0,996 г/мл. При указанной температуре вода поднялась в капилляре на 37 мм. Определить поверхностное натяжение раствора ПАВ с плотностью 982 кг/м³, если раствор поднялся на высоту 23 мм.

9.18. Определить максимальное внешнее давление проскока пузырька воздуха в уксусную кислоту, если ее поверхностное натяжение при 293 К равно $27,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а диаметр используемого капилляра — 0,6 мм.

9.19. Масса ртути, заполнившей капилляр, составила 0,0355 г, а длина ее столбика — 7 мм. Вычислить, на какую высоту поднимется вода в капилляре, если ее поверхностное натяжение — 71,15 мН/м, а плотность — 0,994 г/мл. Плотность ртути — 13,54 г/мл.

9.20. Вычислить поверхностное натяжение раствора этилового спирта в воде, если давление проскока пузырька составляет 1093 Па. Давление при проскакивании пузырька на границе с водой равно 1182 Па. Поверхностное натяжение воды при 293 К — $72,55$ мДж/м².

9.21. Найти поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром 2 мм она поднимется на высоту 15 мм. Плотность жидкости при температуре опыта равна 0,998 г/см³.

9.22. Масса 350 капель жидкости равна 4,89 г. Плотность жидкости — 1,13 г/см³. Радиус капилляра сталагмометра — 0,5 мм. Рассчитать поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

9.23. Поверхностное натяжение муравьиной кислоты при 20 °С равно 37,5 мН/м. Определить давление проскока пузырька воздуха при контакте капилляра с поверхностью муравьиной кислоты, если диаметр капилляра — 0,8 мм.

9.24. Поверхностное натяжение жидкости — 63 мН/м, ее плотность — 1,015 г/мл. Определить высоту поднятия жидкости в капилляре диаметром 1,9 мм.

9.25. Найти массу одной капли гексана, вытекающего из сталагмометра, если его поверхностное натяжение — 18,42 мН/м,

а плотность — 0,66 г/мл при 293 К. Диаметр капилляра стагагмометра — 1 мм.

9.26. Рассчитать поверхностное натяжение раствора пропионовой кислоты, если с помощью стагагмометра получены следующие данные: число капель раствора — 42, его плотность — 0,933 г/мл, число капель воды — 18, ее плотность — 1 г/мл. Поверхностное натяжение воды при температуре эксперимента — 73,78 мН/м.

9.27. Вычислить поверхностное натяжение раствора метанола на границе с воздухом при 20 °С, если методом максимального давления пузырька получены следующие результаты: давление при проскакивании пузырька — 1023 Па, диаметр капилляра — 0,5 мм.

9.28. Вычислить, на какую высоту поднимется анилин в капилляре, если его поверхностное натяжение — 43,3 мН/м, а плотность — 1022 кг/м³. Масса ртути, заполнившей капилляр под давлением, составила 0,0723 г, а длина ее столбика — 11 мм. Плотность ртути — 13,54 г/мл.

9.29. Вычислить поверхностное натяжение раствора ПАВ, если давление проскока пузырька составляет 988 Па. Давление при проскакивании пузырька на границе с водой равно 1182 Па. Поверхностное натяжение воды — 72,55 мДж/м².

9.30. Определить поверхностное натяжение раствора ПАВ с плотностью 892 кг/м³, если раствор поднялся на высоту 28 мм. Вода в этом же капилляре поднялась на высоту 42 мм. Поверхностное натяжение воды — 0,07196 Дж/м², а плотность — 0,996 г/мл.

Глава 10

ЯВЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ

Сорбция (от лат. *sorbeo* — поглощаю) — это процесс поглощения одного вещества другим независимо от механизма процесса. Процесс, обратный сорбции, называют термином — *десорбция*. *Адсорбция* — это процесс поглощения вещества поверхностью, приводящий к изменению концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемом фазы. Термин «адсорбция» чаще всего применяется для описания процесса на границе раздела «раствор — газ». *Абсорбция* — это процесс поглощения вещества объемом конденсированной фазы. В этом случае поглощаемое вещество называется *сорбатом*, а конденсированная фаза — *сорбентом*. Если сорбция сопровождается протеканием химических реакций, то процесс называют *хемосорбцией*.

Для количественной характеристики процесса адсорбции используется величина *гиббсовской адсорбции* (или просто *адсорбции*) (Γ) — это количество адсорбированного вещества (n) на единице площади поверхности раздела фаз (S): $\Gamma = \frac{n}{S}$. Отсюда размерность величины адсорбции: моль/м².

Для количественной характеристики процесса сорбции на твердой поверхности удобнее использовать величину адсорбции: $a = \frac{n}{m}$, где m — масса сорбента. Тогда размерность величины адсорбции становится моль/кг.

Графическая зависимость величины адсорбции от концентрации раствора называется *изотермой адсорбции*. Изотерма адсорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела «раствор — газ» приведена на рис. 9.

Изотерма адсорбции вида, приведенного на рис. 9, описывается уравнением Ленгмюра: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + A}$, где C — молярная

концентрация раствора, Γ_∞ — предельное значение адсорбции, A — константа адсорбции, характеризующая скорость достижения адсорбционного равновесия.

Предельная адсорбция (Γ_∞) — это наибольшее и постоянное значение величины адсорбции, при котором достигается насыщение адсорбционного слоя. В случае ПАВ предельной адсорбции соответствует определенное расположение молекул на границе раздела фаз, называемое «частьокол Ленгмюра». На рис. 9 приведена схема расположения молекул ПАВ на границе раздела фаз в условиях предельной адсорбции.

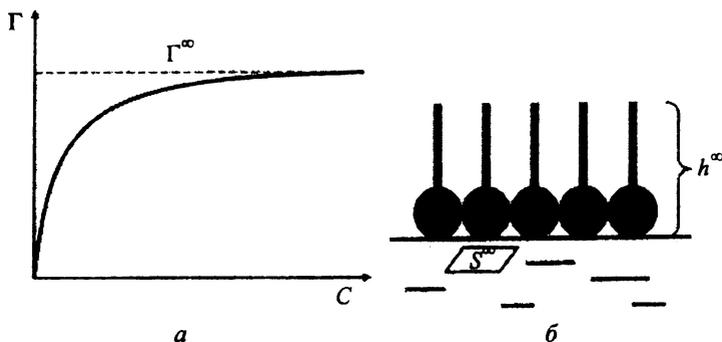


Рис. 9. Адсорбция ПАВ на границе раздела «раствор — газ»: а — изотерма адсорбции; б — «частьокол Ленгмюра»

Используя величину предельной адсорбции, можно рассчитать площадь, занимаемую молекулой ПАВ в адсорбционном слое (S_∞), и толщину адсорбционного слоя (h_∞), по уравнениям: $S_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}$ и $h_\infty = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}$, где N_A — константа Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), M — молекулярная масса ПАВ (моль/кг), ρ — плотность ПАВ (кг/м³).

Контрольные вопросы

Адсорбционное равновесие на поверхности раздела «раствор — газ»

1. Адсорбционное равновесие на границе раздела «раствор — газ». Положительная и отрицательная адсорбция. Изотермы адсорбции.

2. Равновесное количество адсорбированного вещества, единицы его измерения. Уравнение адсорбции Гиббса. Расчет величины адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения.

3. Уравнение адсорбции Ленгмюра. Физический смысл констант этого уравнения.

4. Строение адсорбционных слоев. «Частокол Ленгмюра». Расчет молекулярных параметров ПАВ из адсорбционных данных.

Адсорбционное равновесие на поверхности раздела «твердое тело — газ»

1. Особенности состояния поверхности твердых тел. Определение понятий: сорбция, сорбент, сорбат, адсорбция, абсорбция, десорбция.

2. Физическая и химическая сорбция: природа сорбционных сил, отличительные признаки.

3. Равновесное количество адсорбированного газа, единицы его измерения. Весовой и объемный методы измерения количества адсорбированного газа. Изотермы сорбции газа или пара на твердых телах.

4. Применяемые на практике твердые сорбенты: активированные угли, силикагели, цеолиты. Способы получения и их практическая значимость.

Адсорбционное равновесие на поверхности «твердое тело — жидкость»

1. Явление смачивания. Краевой угол смачивания. Лиофильные и лиофобные поверхности.

2. Условия растекания капли. Уравнение Юнга.

3. Роль явления смачивания в природе и технике: гидрофобизация поверхностей, капиллярные явления.

4. Адсорбция молекул ПАВ на границе раздела «твердое тело — раствор ПАВ». Количество адсорбированного вещества, единицы измерения этой величины, способ ее экспериментального определения.

5. Влияние концентрации ПАВ на краевой угол смачивания. Изотерма смачивания. Точка инверсии. Влияние длины углеводородного радикала ПАВ на положение точки инверсии.

6. Роль изменения знака смачивания при использовании ПАВ в моющем действии мыл.

Примеры решения задач

Пример 1. Величина адсорбции ПАВ из раствора на твердом сорбенте — 0,75 моль/кг. Рассчитать концентрацию ПАВ в равновесии, если в раствор объемом 150 мл с исходной концентрацией $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л помещена навеска сорбента 5 г.

Величина адсорбции из раствора на поверхности твердого сорбента может быть рассчитана по уравнению $a = \frac{V(C_1 - C_2)}{m_0}$,

где C_1 и C_2 — концентрации раствора до и после процесса адсорбции, V — объем раствора, m_0 — масса сорбента. Таким образом, C_2 — концентрация раствора при установившемся адсорбционном равновесии, которую следует рассчитать. Отсюда $C_2 = \frac{V \cdot C_1 - a \cdot m_0}{V}$. С учетом размерности физических величин

получаем:

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{0,150 \text{ л} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} - 0,75 \text{ моль/кг} \cdot 0,005 \text{ кг}}{0,150 \text{ л}} = \\ &= \frac{0,0045 \text{ моль} - 0,00375 \text{ моль}}{0,150 \text{ л}} = 0,005 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитать величину адсорбции ПАВ с молекулярной массой 88 г/моль из раствора с концентрацией 0,3 моль/л, если адсорбционная константа — 6 л/моль, а величина предельной адсорбции — $8,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Определить толщину адсорбционного слоя, если плотность ПАВ — 0,814 г/см³.

По условиям задачи, с учетом размерности величины предельной адсорбции, необходимо рассчитать величину адсорбции на границе раздела «раствор — газ» по уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + A}.$$

В соответствии с уравнением адсорбционная

константа должна иметь размерность концентрации. Тогда величина адсорбции будет:

$$\Gamma = \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 0,3 \text{ моль/л}}{0,3 \text{ моль/л} + \frac{1}{6 \text{ л/моль}}} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2;$$

$$h_{\infty} = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{\rho} = \frac{88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2}{814 \text{ кг/м}^3} = 0,92 \text{ нм.}$$

Задачи

10.1. Величина адсорбции спирта из водного раствора объемом 120 мл составила 0,8 ммоль/г. Определить исходную концентрацию раствора спирта, если равновесная концентрация — 0,02 моль/л, а масса сорбента — 3 г.

10.2. Рассчитать величину адсорбции пропионовой кислоты из раствора с концентрацией 0,3 моль/л, если адсорбционная константа — 5 л/моль, а величина предельной адсорбции — $8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Определить толщину адсорбционного слоя, если плотность пропионовой кислоты — 0,992 г/см³.

10.3. В водный раствор анилина с концентрацией 0,5 ммоль/л поместили твердый адсорбент массой 2,5 г. После достижения адсорбционного равновесия концентрация вещества снизилась до 0,25 ммоль/л. При добавлении 3,5 г сорбента в тот же раствор концентрация снизилась до 0,18 ммоль/л. Вычислить величину адсорбции двух измерений и объем исходного раствора.

10.4. Рассчитайте величину адсорбции в 0,4 М водном растворе масляной кислоты, если величина предельной адсорбции — $4 \cdot 10^{-6}$ моль/м² и адсорбционная константа — 56,9 л/моль. Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу масляной кислоты в адсорбционном слое.

10.5. Найти величину предельной адсорбции ПАВ в водном растворе, если при концентрации ПАВ 0,2 М величина адсорбции составила $2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а при концентрации 0,4 М — $4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в адсорбционном слое.

10.6. Рассчитать величину адсорбции уксусной кислоты на древесном угле, если при введении навески угля 4 г в раствор объемом 200 мл концентрация кислоты изменилась на 36 ммоль/л.

10.7. Вычислить площадь, приходящуюся на молекулу пальмитиновой кислоты, и толщину пленки, покрывающей поверхность воды, если известно, что $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг кислоты покрывает поверхность воды, равную $4,8 \cdot 10^{-2}$ м². Молярная масса

пальмитиновой кислоты равна 256 г/моль, плотность — 0,8414 г/см³.

10.8. Рассчитать величину предельной адсорбции в водном растворе стеариновой кислоты и толщину адсорбционного слоя, если площадь поверхности, занимаемая молекулой ПАВ в адсорбционном слое, — 0,20 нм². Молярная масса стеариновой кислоты равна 284 г/моль, плотность — 0,85 г/см³.

10.9. В раствор уксусной кислоты объемом 200 мл с концентрацией 0,50 моль/л поместили твердый адсорбент. После достижения адсорбционного равновесия концентрация кислоты в растворе стала 0,43 моль/л. Величина адсорбции составила 0,0035 моль/г. Рассчитать массу сорбента.

10.10. Рассчитать величину адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,02 моль/л. Адсорбционная константа составляет 5 л/моль, а величина предельной адсорбции — $8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Какова площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в адсорбционном слое?

10.11. Величина адсорбции ПАВ из водного раствора объемом 100 мл составила 1 ммоль/г. Определить исходную концентрацию раствора ПАВ, если равновесная концентрация — 0,02 моль/л, а масса сорбента — 2 г.

10.12. Рассчитать величину адсорбции масляной кислоты из раствора с концентрацией 0,05 моль/л, если адсорбционная константа — 5 л/моль, а величина предельной адсорбции — $8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Определить толщину адсорбционного слоя, если плотность масляной кислоты — 0,96 г/см³.

10.13. В водный раствор ПАВ с концентрацией 0,5 ммоль/л поместили твердый адсорбент массой 2 г. После достижения адсорбционного равновесия концентрация вещества снизилась до 0,25 ммоль/л. При добавлении 3,5 г сорбента в тот же раствор концентрация снизилась до 0,15 ммоль/л. Вычислить величину адсорбции двух измерений.

10.14. Рассчитать равновесную концентрацию раствора, если величина адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор — воздух» — $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/м². Величина предельной адсорбции — $9 \cdot 10^{-6}$ моль/м², адсорбционная константа — 0,2 моль/л. Определить площадь, занимаемую молекулой в адсорбционном слое.

10.15. Величина предельной адсорбции бутанола — $5,7 \cdot 10^{-6}$ моль/ м^2 , адсорбционная константа — 5,5 л/моль. Вычислить равновесную адсорбцию из 0,25 М раствора и толщину адсорбционного слоя, если плотность бутанола — 0,809 г/мл.

10.16. Предельная адсорбция амилового спирта — $6,1 \cdot 10^{-6}$ моль/ м^2 . Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу в адсорбционном слое, и толщину адсорбционного слоя, если плотность спирта — 0,814 г/мл.

10.17. Величина адсорбции уксусной кислоты из толуольного раствора с концентрацией 0,01 М раствора на поверхности твердого сорбента массой 0,05 кг составила 0,810 моль/кг. Определить исходную концентрацию раствора уксусной кислоты в толуоле объемом 1 л.

10.18. Рассчитать величину предельной адсорбции в водном растворе ПАВ и толщину адсорбционного слоя, если площадь поверхности, занимаемая молекулой ПАВ в адсорбционном слое, — $0,19 \cdot 10^{-16}$ см^2 . Молярная масса ПАВ — 200 г/моль, плотность — $0,88 \cdot 10^3$ $\text{кг}/\text{м}^3$.

10.19. Рассчитать равновесную концентрацию раствора, если величина равновесной адсорбции — $5,15 \cdot 10^{-5}$ моль/ м^2 . Величина предельной адсорбции — $9 \cdot 10^{-3}$ ммоль/ м^2 , адсорбционная константа — 0,31 моль/л. Определить площадь, занимаемую молекулой в адсорбционном слое.

10.20. В раствор водного красителя объемом 0,03 л с концентрацией 0,70 моль/л поместили твердый адсорбент массой 5 г. После достижения адсорбционного равновесия концентрация раствора стала 0,39 моль/л. Рассчитать величину адсорбции.

10.21. Величина предельной адсорбции пропионовой кислоты — $4,3 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ м^2 , адсорбционная константа — 5 л/моль. Вычислить равновесную адсорбцию из 0,2 М раствора и толщину адсорбционного слоя, если плотность кислоты — 0,992 г/мл.

10.22. В раствор ПАВ объемом 90 мл с концентрацией 0,50 моль/л поместили твердый адсорбент. После достижения адсорбционного равновесия концентрация раствора стала 0,39 моль/л. Величина адсорбции составила 0,0035 моль/г. Рассчитать массу сорбента.

10.23. Найти величину предельной адсорбции ПАВ в водном растворе, если при концентрации ПАВ 0,2 М величина адсорб-

ции составила $2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а константа адсорбционного уравнения — 0,2 моль/л. Определить площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в адсорбционном слое.

10.24. Рассчитать величину адсорбции в 0,4 М водном растворе масляной кислоты, если величина предельной адсорбции — $4,13 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а константа в уравнении Ленгмюра — 56,9 л/моль. Определить толщину адсорбционного слоя, если плотность масляной кислоты — 0,96 г/см³.

10.25. Рассчитать величину адсорбции изоамилового спирта на древесном угле, если при введении навески угля 3 г в раствор объемом 150 мл концентрация спирта изменилась на 42 ммоль/л.

10.26. Предельная адсорбция гексановой кислоты — $6,32 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу кислоты в адсорбционном слое, и толщину адсорбционного слоя, если плотность гексановой кислоты — 0,92 г/мл.

10.27. Рассчитать величину предельной адсорбции в водном растворе ПАВ и толщину адсорбционного слоя, если площадь поверхности, занимаемая молекулой ПАВ в адсорбционном слое, — $0,17 \cdot 10^{-16}$ см². Молярная масса ПАВ — 280 г/моль, плотность $0,9 \cdot 10^3$ кг/м³.

10.28. В раствор валериановой кислоты объемом 0,03 л с концентрацией 0,40 моль/л поместили твердый адсорбент массой 0,5 г. После достижения адсорбционного равновесия концентрация раствора стала 0,28 моль/л. Рассчитать величину адсорбции.

10.29. В раствор бутиламина объемом 100 мл с концентрацией 0,400 моль/л поместили твердый адсорбент. После достижения адсорбционного равновесия концентрация раствора стала 0,312 моль/л. Величина адсорбции составила 0,0035 моль/г. Рассчитать массу сорбента.

10.30. Найти величину предельной адсорбции анионного ПАВ в водном растворе, если при концентрации ПАВ 0,25 М величина адсорбции составила $7 \cdot 10^{-5}$ моль/м², а константа адсорбционного уравнения — 0,17 моль/л. Определить площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в адсорбционном слое.

Глава 11

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Строение лиофобных коллоидных систем рассматривается с точки зрения мицеллярной теории, где дисперсная фаза представлена мицеллами, а дисперсионная среда — интермицеллярной жидкостью. В данном случае *мицелла* — это структурная коллоидная единица, окруженная двойным электрическим слоем. *Интермицеллярная жидкость* — раствор электролитов, разделяющий мицеллы. *Двойной электрический слой* (ДЭС) — это слой из пространственно разделенных ионов противоположного знака, образующийся на границе раздела двух фаз. Формирование ДЭС происходит вследствие избирательной адсорбции, которая подчиняется правилу Панета — Фаянса, и может быть реализовано на стадии получения лиофобной коллоидной системы методом химической конденсации. *Правило Панета — Фаянса*: из раствора адсорбируются ионы, которые входят в состав кристаллической решетки, а также изоморфные ионы. Изоморфные ионы имеют одинаковый заряд и близкий размер. Адсорбированные на поверхности ионы называются *потенциалопределяющими*. Из раствора притягиваются ионы противоположного знака, которые называются *противоионами*. Противоионы в свою очередь формируют два слоя — *плотный и диффузный*. Граница между плотной и диффузной частью противоионов получила название *плоскость скольжения*.

Удобно изображать мицеллу с помощью формулы, где отображаются все структурные элементы двойного электрического слоя. На рис. 10 приведена формула мицеллы на основе AgCl , где ДЭС сформирован электролитом AgNO_3 .

ДЭС является эффективным фактором стабилизации лиофобных коллоидных систем. С уменьшением толщины ДЭС происходит *коагуляция*, т. е. укрупнение частиц дисперсной фазы за счет формирования агрегатов. Наиболее распространенным способом коагуляции коллоидных систем является введение

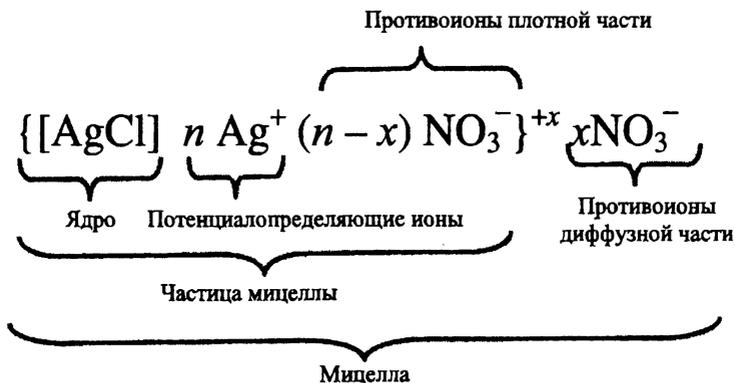


Рис. 10. Формула мицеллы

электролитов. Коагуляция под действием электролитов подчиняется правилам Шульце — Гарди. *Правила Шульце — Гарди* — коагулирующей способностью обладает один из ионов электролита (коагулирующий ион), совпадающий по знаку с противоионами мицеллы. Коагулирующая способность возрастает с увеличением заряда и размера коагулирующего иона.

Контрольные вопросы

Общие представления о дисперсных системах

1. Дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности. Роль поверхности раздела в дисперсных системах.
2. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности. Коллоидное состояние вещества.
3. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.
4. Классификация дисперсных систем по характеру межмолекулярных взаимодействий: лиофильные и лиофобные системы. Термодинамическая, агрегативная и кинетическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем.

Получение дисперсных систем

1. Дисперсионные методы получения дисперсных систем: механическое и физическое диспергирование. Коллоидные и шаровые мельницы.

2. Конденсационные методы получения дисперсных систем. Методы физической конденсации. Химические конденсационные методы.

Мицеллы. Электрокинетические свойства коллоидных систем

1. Мицеллярная теория строения коллоидных систем. Условия получения мицелл в реакциях ионного обмена.

2. Эквивалентная и избирательная адсорбция на поверхности ионных кристаллов. Правило Панета — Фаянса для избирательной адсорбции.

3. Возникновение двойного электрического слоя на поверхности ионного кристалла в результате избирательной адсорбции ионов из раствора.

4. Строение ДЭС: потенциалопределяющие ионы, плотная и диффузная часть противоионов, плоскость скольжения. Толщина ДЭС.

5. Формула мицеллы: ядро, агрегат, частица мицеллы.

6. Распределение потенциалов в ДЭС: полный скачок потенциала, электрокинетический потенциал.

7. Факторы, влияющие на величину электрокинетического потенциала: индифферентные и неиндифферентные электролиты, заряд и радиус противоионов, температура, природа дисперсионной среды, концентрация коллоидной системы.

8. Электрокинетические явления: электрофорез и электроосмос. Связь этих явлений с наличием ДЭС.

9. Скорость электрофореза и электроосмоса. Определение величины электрокинетического потенциала по скорости электрофореза и электроосмоса.

Стабилизация, коагуляция и очистка коллоидных систем

1. Стабилизация зольей электролитами. Формирование ДЭС как фактор стабилизации.

2. Адсорбционно-сольватный фактор стабилизации коллоидных систем. Примеры.

3. Структурно-механический фактор стабилизации коллоидных систем. Примеры.

4. Особенности стабилизации эмульсий: типы эмульсий, эмульгаторы, зависимость типа эмульсии от эмульгатора. Способы определения типа эмульсий.

5. Коагуляция. Коагулят. Необходимость коагуляции стабилизированных коллоидных систем.

6. Коагуляция золей электролитами. Правила коагуляции золей электролитами (правила Шульце — Гарди). Порог коагуляции.

7. Температурная и механическая коагуляция.

8. Взаимная коагуляция золей.

9. Необходимость очистки коллоидных систем. Методы очистки золей: диализ, электродиализ, ультрафильтрация.

Пример решения задач

При протекании реакции между равными объемами растворов AgNO_3 и BaI_2 с концентрациями соответственно 0,005 и 0,05 н происходит образование коллоидной системы. Написать формулу мицеллы золя и определить, какой из электролитов NaCl , BaCl_2 или FeCl_3 будет иметь больший порог коагуляции.

Уравнение химической реакции получения коллоидной системы имеет вид: $2\text{AgNO}_3 + \text{BaI}_2 = 2\text{AgI} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Так как иодид бария присутствует в системе в избытке, то именно этот электролит будет формировать двойной электрический слой. В соответствии с правилами Панета — Фаянса адсорбируются ионы, входящие в кристаллическую решетку, поэтому потенциалопределяющими ионами будут Ba^{+2} , а противоионами I^- . Тогда формула мицеллы с учетом величины заряда иона будет: $\{[m\text{AgI}] \cdot 2n\text{I}^- (n - x) \text{Ba}^{+2}\}^{-x} x\text{Ba}^{+2}$.

Противоионы мицеллы имеют положительный заряд, поэтому коагуляцию данной коллоидной системы будут вызывать катионы коагулирующего электролита. В ряду электролитов NaCl , BaCl_2 , FeCl_3 у катионов Na^+ , Ba^{+2} , Fe^{+3} возрастает заряд. В соответствии с правилом Шульце — Гарди с увеличением заряда иона коагулирующая способность возрастает, поэтому наиболее эффективным электролитом будет FeCl_3 , а наименее — NaCl . Отсюда наибольший порог коагуляции будет иметь NaCl .

Задачи

В заданиях с 11.1 по 11.30 написать формулу мицеллы золя, полученного при смешении равных объемов растворов реагирующих электролитов с указанными концентрациями, опреде-

лить коагулирующий электролит с наименьшим порогом коагуляции. Ответ обосновать.

	Реагирующие электролиты	Электролиты, вызывающие коагуляцию
11.1.	BaCl ₂ (0,01 н) и H ₂ SO ₄ (0,001 н)	Cu(NO ₃) ₂ ; Na ₂ CO ₃
11.2.	CaCl ₂ (0,001 н) и Na ₂ CO ₃ (0,01 н)	ZnCl ₂ ; K ₂ S
11.3.	AlCl ₃ (0,01 н) и NaOH (0,003 н)	ZnCl ₂ ; K ₂ S
11.4.	Pb(NO ₃) ₂ (0,04 н) и Na ₂ S (0,003 н)	MgCl ₂ ; Na ₂ SiO ₃
11.5.	AgNO ₃ (0,001 н) и NaCl (0,01 н)	Cr(NO ₃) ₂ ; K ₃ PO ₄
11.6.	K ₄ [Fe(CN) ₆] (0,001 н) и FeCl ₃ (0,01 н)	Ca(NO ₃) ₂ ; Na ₂ SO ₄
11.7.	KOH (0,005 н) и Ni(NO ₃) ₂ (0,05 н)	MgCl ₂ ; Na ₂ SiO ₃
11.8.	MgBr ₂ (0,0005 н) и Na ₂ CO ₃ (0,001 н)	Ca(NO ₃) ₂ ; Na ₂ SO ₄
11.9.	ZnCl ₂ (0,002 н) и Na ₂ SiO ₃ (0,01 н)	Cu(NO ₃) ₂ ; Na ₂ CO ₃
11.10.	BaCl ₂ (0,001 н) и H ₂ SO ₄ (0,01 н)	Zn(NO ₃) ₂ ; Na ₂ SO ₃
11.11.	Cu(NO ₃) ₂ (0,002 н) и K ₂ S (0,0002 н)	Ba(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₃
11.12.	Pb(NO ₃) ₂ (0,01 н) и Na ₂ CO ₃ (0,001 н)	ZnCl ₂ ; K ₂ S
11.13.	AgNO ₃ (0,005 н) и NaBr (0,01 н)	Al(NO ₃) ₂ ; Na ₃ PO ₄
11.14.	KOH (0,002 н) и Pb(NO ₃) ₂ (0,01 н)	MgCl ₂ ; Na ₂ SiO ₃
11.15.	Na ₂ CO ₃ (0,001 н) и MgBr ₂ (0,01 н)	Cr(NO ₃) ₂ ; K ₃ PO ₄
11.16.	Na ₂ S (0,04 н) и Pb(NO ₃) ₂ (0,004 н)	Al(NO ₃) ₂ ; Na ₃ PO ₄
11.17.	Cu(NO ₃) ₂ (0,001 н) и K ₂ CO ₃ (0,01 н)	CaCl ₂ ; K ₂ SiO ₃
11.18.	NaBr (0,002 н) и AgNO ₃ (0,01 н)	Cr(NO ₃) ₂ ; K ₃ PO ₄
11.19.	SrCl ₂ (0,01 н) и K ₂ SO ₄ (0,001 н)	Ni(NO ₃) ₂ ; K ₂ CO ₃
11.20.	Ni(NO ₃) ₂ (0,001 н) и KOH (0,02 н)	SnCl ₂ ; (NH ₄) ₂ S
11.21.	Cu(NO ₃) ₂ (0,002 н) и K ₂ S (0,02 н)	CaCl ₂ ; K ₂ SiO ₃
11.22.	CaCl ₂ (0,05 н) и Na ₂ CO ₃ (0,001 н)	Al(NO ₃) ₂ ; Na ₃ PO ₄
11.23.	ZnCl ₂ (0,01 н) и Na ₂ SiO ₃ (0,001 н)	NiBr ₂ ; Na ₂ S
11.24.	Na ₂ SO ₄ (0,01 н) и SrCl ₂ (0,001 н)	SnCl ₂ ; (NH ₄) ₂ S
11.25.	NaOH (0,01 н) и AlCl ₃ (0,005 н)	Zn(NO ₃) ₂ ; Na ₂ SO ₃
11.26.	NaCl (0,002 н) и AgNO ₃ (0,02 н)	Mg(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
11.27.	Na ₂ CO ₃ (0,01 н) и Pb(NO ₃) ₂ (0,001 н)	Mg(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
11.28.	KOH (0,01 н) и Pb(NO ₃) ₂ (0,001 н)	Ba(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₃
11.29.	K ₄ [Fe(CN) ₆] (0,01 н) и FeCl ₃ (0,001 н)	NiBr ₂ ; Na ₂ S
11.30.	Cu(NO ₃) ₂ (0,01 н) и K ₂ CO ₃ (0,001 н)	Al(NO ₃) ₂ ; Na ₃ PO ₄

Глава 12

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Электрокинетические свойства коллоидных систем — это свойства, где реализуется подвижность различных частей коллоидной системы под действием электрического поля или, наоборот, движение частей дисперсной системы вызывает появление потенциалов. Причина электрокинетических явлений — мицеллярное строение лиофобных коллоидных систем, а именно наличие двойного электрического слоя. При наложении внешнего электрического поля происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. Формируются индивидуальные частицы мицелл, заряд которых пропорционален электрокинетическому потенциалу (ζ -потенциалу). К электрокинетическим свойствам относятся электрофорез и электроосмос. Оба явления открыты Фердинандом-Фридрихом фон Рейсом в 1809 г.

Электрофорез — явление движения частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием постоянного электрического поля. В результате электрофореза дисперсная фаза перемещается с определенной скоростью, называемой скоростью электрофореза. *Скорость электрофореза (V)* — это путь, пройденный частицами дисперсной фазы за единицу времени, единица измерения — м/с. Скорость электрофореза связана с величиной электрокинетического потенциала уравнением $V = \frac{\zeta \cdot U \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{\eta \cdot l}$, где U — напряжение на электродах (В),

l — расстояние между электродами (м), η — вязкость дисперсионной среды (Па·с), ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Электроосмос — явление движения дисперсионной среды относительно неподвижных частиц дисперсной фазы под действием постоянного электрического поля. *Объемная скорость электроосмоса (V)* — это объем среды, протекающей через дис-

персную фазу в единицу времени: $[V] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. Скорость электроосмоса связана с величиной ζ -потенциала уравнением: $V = \frac{\zeta \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot I}{k \cdot \eta}$, где I — сила тока (А), k — удельная электропроводность жидкости (См/м).

Примеры решения задач

Пример 1. Напряженность внешнего поля при электрофорезе золя гидрооксида железа составила 300 В/м. За время наблюдения — 45 минут — фронт коллоидных частиц сместился на 20 мм. Вычислить ζ -потенциал частиц золя, если диэлектрическая проницаемость и вязкость среды — 81 и 10^{-3} Па·с соответственно.

Взаимосвязь электрокинетического потенциала со скоростью электрофореза устанавливает уравнение $\zeta = \frac{V \cdot \eta \cdot l}{U \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}$. Скорость электрофореза можно рассчитать как путь, пройденный частицами за время наблюдения: $V = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ м}}{45 \text{ мин} \cdot 60} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.

С учетом размерности величины напряженность внешнего электрического поля — это отношение внешнего напряжения к расстоянию между электродами: $\frac{U}{l} = 300 \text{ В/м}$. Отсюда величина

$$\zeta\text{-потенциала будет: } \zeta = \frac{7,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с} \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{300 \text{ В/м} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}} = 34,4 \text{ мВ.}$$

Пример 2. Найти объем жидкости, прошедшей через мембрану за 1 ч, если ζ -потенциал мембраны 10 мВ, сила тока — 7 мА, удельная электропроводность — $7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, диэлектрическая проницаемость — 81.

Объем прошедшей жидкости связан со скоростью электроосмоса, которую можно рассчитать по уравнению:

$$V = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}{k \cdot \eta} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 7 \cdot 10^{-3} \text{ А}}{7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}} =$$

$$= 7,17 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}.$$

По определению объемная скорость электроосмоса — объем жидкости, прошедший через мембрану за единицу времени. Если $V = 7,17 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, то за 1 с протекает $7,17 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3$ жидкости. За 1 ч объем жидкости будет: $7,17 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot 60 \cdot 60 = 2,58 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 2,58 \text{ мл}$.

Задачи

12.1. Рассчитать электрокинетический потенциал частиц золя оксида кремния, если электрофоретическая подвижность — $8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

12.2. Вычислить электрокинетическую скорость движения частиц глины, если ζ -потенциал частиц равен 55 мВ и напряженность электрического поля — 500 В/м. Диэлектрическая проницаемость среды и вязкость 81 и $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно.

12.3. Вычислить ζ -потенциал золя меди в метиловом спирте, если за 100 мин граница золя переместился на 1 см. Градиент потенциала — 75 В/м. Вязкость среды составляет $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, диэлектрическая проницаемость — 34.

12.4. Рассчитать объемную скорость электроосмоса, если электрокинетический потенциал поверхности мембраны из корунда — 70 мВ, относительная диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, сила тока — 260 мА, а удельная электропроводность — 110 См/м.

12.5. Вычислить ζ -потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, используя следующие данные опыта: внешняя ЭДС — 200 В, расстояние между электродами — 20 см, смещение границы золя происходит на 20 см за 15 мин. Диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

12.6. Чему равен ζ -потенциал частиц стабилизированного золя золота, если при градиенте внешнего поля 100 В/м смещение границы золя составляет $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ за 190 с? Диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

12.7. Частицы аэросила имеют электрокинетический потенциал 35 мВ. На какое расстояние переместятся частицы за 30 мин, если напряжение на приборе для электрофореза 110 В, расстояние между электродами 25 см? Диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость среды — 0,001 Па·с.

12.8. Рассчитать ζ -потенциал частиц роданида железа в воде, если скорость перемещения границы золя равна $2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с при напряженности электрического поля 100 В/м. Диэлектрическая проницаемость среды — 82, вязкость — 0,0011 Па·с.

12.9. Рассчитать электрокинетический потенциал поверхности кварца, если по данным электроосмотического переноса жидкости сила тока — $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость — 0,03 мл/с, удельная электропроводность — $1,2 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость — 10^{-3} Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость — 80,1.

12.10. Вычислить скорость движения частиц золя с величиной электрокинетического потенциала 60 мВ, если падение потенциала составляет 0,6 В/см, диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость среды — 10^{-3} Па·с.

12.11. Рассчитать ζ -потенциал поверхности частиц по результатам электрофореза, если при градиенте потенциала 400 В/м за 15 мин частицы перемещаются на 6 мм. Диэлектрическая проницаемость среды — 78, вязкость — $8,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

12.12. Электрофоретическая подвижность частиц оксида железа в воде $7,8 \cdot 10^{-9}$ м²/с·В. Найти ζ -потенциал золя, если вязкость воды — 10^{-3} Па·с, а диэлектрическая проницаемость — 81.

12.13. Рассчитать электрофоретическую скорость перемещения частиц As_2S_3 , имеющих ζ -потенциал частиц 45 мВ. Расстояние между электродами — 27 см, внешняя разность потенциалов — 90 В, вязкость среды — 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость — 81.

12.14. Рассчитать электрокинетический потенциал на границе раздела фаз «кварц — водный раствор соли» по следующим данным электроосмоса: сила тока — 2 мА; время переноса 0,1 мл раствора — 11 с; удельная электропроводность раствора — $6,2 \cdot 10^{-2}$ См/м; вязкость — 10^{-3} Па·с; относительная диэлектрическая проницаемость — 80,1.

12.15. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя серы, если ζ -потенциал частиц равен 85 мВ, разность

потенциалов между электродами — 200 В, расстояние между ними — 20 см, вязкость среды — 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость — 81.

12.16. Рассчитать скорость электрофореза, если при градиенте внешнего электрического поля 400 В/м, диэлектрической проницаемости среды — 69 и вязкости — $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с величина ζ -потенциала составила 56 мВ.

12.17. Электрофорез золя AgCl происходил при следующих условиях: напряженность внешнего поля — 500 В/м, скорость перемещения фронта частиц — 0,0002 м/с, диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — 10^{-3} Па·с. Вычислить ζ -потенциал частиц золя.

12.18. Величина ζ -потенциала поверхности мембраны — 10 мВ. При какой силе тока объемная скорость электроосмоса водного раствора хлорида калия будет $6 \cdot 10^{-10}$ м³/с. Удельная электропроводность среды — $9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, вязкость — 10^{-3} Па·с, диэлектрическая проницаемость — 81.

12.19. Вычислить градиент потенциала (В/м), если электрокинетический потенциал частиц золя равен 74 мВ, электрофоретическая скорость движения частиц — $3,74 \cdot 10^{-4}$ см/с, диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — 10^{-3} Па·с.

12.20. Рассчитать электрокинетический потенциал коллоидных частиц, если электрофоретическая подвижность их в водной среде равна $0,4 \cdot 10^{-8}$ м²/с·В. Диэлектрическая проницаемость среды — 82, вязкость — 10^{-3} Па·с.

12.21. Вычислить ζ -потенциал золя оксида кремния в метиловом спирте, если за 30 мин частицы проходят путь 15 мм. Внешняя ЭДС — 90 В, расстояние между электродами — 23 см, вязкость метилового спирта — $6 \cdot 10^{-4}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость — 34.

12.22. Найти объем жидкости, прошедшей через мембрану за 1 час, если ζ -потенциал мембраны — 6 мВ, сила тока — 12 мА, удельная электропроводность — $9 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹м⁻¹, вязкость — 10^{-3} Па·с, диэлектрическая проницаемость — 81.

12.23. Вычислить электрофоретическую скорость движения частиц водного золя, если электрокинетический потенциал равен 50 мВ, а напряженность электрического поля — 500 В/м. Вязкость среды — 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость — 81.

12.24. Вычислить ζ -потенциал электроосмотической мембраны, если скорость электроосмоса — $6 \cdot 10^{-7}$ л/с, удельная электропроводность — $9 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, сила тока — 7 мА, вязкость среды — 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость среды — 81.

12.25. Определить электрокинетический потенциал золь при градиенте внешнего электрического поля 400 В/м, диэлектрической проницаемости среды 69 и вязкости среды $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, скорость электрофореза составила 14 мкм/с.

12.26. Вычислить электрофоретическую скорость движения частиц водного золь AgI, если электрокинетический потенциал частиц равен 60 мВ, расстояние между электродами — 25 см, внешнее напряжение — 150 В. Диэлектрическая проницаемость среды — 82, вязкость — 10^{-3} Па·с.

12.27. Рассчитать электрофоретическую подвижность (м 2 /с·В), если электрокинетический потенциал коллоидных частиц — 44 мВ. Диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — 10^{-3} Па·с.

12.28. Рассчитать объемную скорость электроосмоса, если электрокинетический потенциал поверхности мембраны — 12 мВ, относительная диэлектрическая проницаемость среды — 81, вязкость — 10^{-3} Па·с, сила тока — 20 мА, а удельная электропроводность — $9 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$.

12.29. При градиенте потенциала внешнего поля 10 В/м частицы дисперсной фазы перемещаются со скоростью $4,1 \cdot 10^{-4}$ см/с. Вычислить ζ -потенциал частиц, если вязкость среды — 10^{-3} Па·с, а диэлектрическая проницаемость среды — 81.

12.30. Рассчитать удельную электропроводность жидкости по данным электроосмотического переноса: электрокинетический потенциал поверхности электроосмотической мембраны — 10 мВ, сила тока — $2 \cdot 10^{-3}$ А, объемная скорость — 0,04 мл/с, вязкость жидкости — 10^{-3} Па·с, относительная диэлектрическая проницаемость — 80.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

Балезин С. А. Основы физической и коллоидной химии / С. А. Балезин, Б. В. Ерофеев, Н. И. Подобаев. М. : Просвещение, 1975. 398 с.

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. М. : Химия, 1975. 512 с.

Галинкер И. С. Физическая и коллоидная химия / И. С. Галинкер, П. И. Медведев. М. : Высш. шк., 1972. 304 с.

Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков. М. : БИНОМ, 2006. 407 с.

Евстратова К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Кушина, Е. Е. Малахова. М. : Высш. шк., 1990. 487 с.

Мушкамбарова Н. Н. Физическая и коллоидная химия : курс лекций / Н. Н. Мушкамбарова. М. : ГЭОТАР-МЕД, 2001. 384 с.

Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. СПб. : Лань, 2010. 416 с.

Фролов Ю. Г. Физическая химия / Ю. Г. Фролов, В. В. Белик. М. : Высш. шк., 1993. 300 с.

Дополнительная

Белик В. В. Физическая и коллоидная химия / В. В. Белик, К. И. Княжская. М. : Изд. центр «Академия», 2005. 288 с.

Задачи по физической химии / под ред. В. В. Еремина. М. : Экзамен, 2005. 320 с.

Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. В. И. Барановой. М. : Высш. шк., 1989. 288 с.

Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. М. : Изд. центр «Академия», 2006. 240 с.

Физическая и коллоидная химия / под общ. ред. Д. П. Добычина, Л. И. Каданер. М. : Просвещение, 1986. 463 с.

ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ

Аррениус Сванте Август (1859–1927) — шведский физикохимик, астрофизик, лауреат Нобелевской премии по химии (1903 г. факт признания особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии). Занимаясь химической кинетикой, С. А. Аррениус ввел понятие энергии активации и предложил уравнение для скорости химической реакции.

Вааге Петер (1833–1900) — норвежский физикохимик и минеролог. Основные работы П. Вааге по химической кинетике и термодинамике.

Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик (1837–1923) — голландский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1910 г. за работу над уравнением состояния газов и жидкостей). Ученый работал в области теоретической молекулярной физики. В 1869 г. он открыл силы взаимодействия между молекулами, которые так и называют — вандерваальсовыми.

Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852–1911) — голландский химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г. в знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах).

Гальвани Луиджи (1737–1798) — итальянский врач, физиолог, один из основателей учения об электричестве. Первым исследовал электрические явления при мышечном сокращении («животное электричество»). Явления, открытые Гальвани, долгое время в учебниках и научных статьях назывались «гальванизмом». В настоящее время этот термин сохраняется в названии некоторых аппаратов и процессов.

Гесс Герман Иванович (1802–1850) — русский химик, академик Петербургской академии наук. Главным образом Г. И. Гесс известен как один из основоположников термохимии. В 1840 г. экспериментально им был открыт закон независимости теплового эффекта от пути процесса (закон Гесса).

Гиббс Джозайя Уиллард (1839–1903) — американский математик, физик и физикохимик, один из создателей векторного

анализа, статистической физики, математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие всех современных точных наук и естествознания в целом. Его имя присвоено многим величинам и понятиям физической химии.

Гульдберг Като Максимилиан (1836–1902) — норвежский физикохимик и математик. В 1864–1867 гг. совместно с П. Вааге открыл закон действующих масс, легший в основу химического равновесия.

Даниель Джон Фредерик (1790–1845) — английский ученый, изобретатель. Предложил химический элемент из меди и цинка — первый источник постоянного тока. В то же время Якоби Борис Семенович (1801–1874) — русский ученый немецкого происхождения изобрел гальванический элемент новой конструкции. Новый стабильно работающий электрохимический источник тока получил впоследствии название элемента Даниеля — Якоби.

Дюкло Пьер Эмиль (1840–1904) — французский микробиолог, химик. Основные работы посвящены биохимии ферментативных процессов.

Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799–1864) — французский физик и инженер. Работал в области термодинамики, изучая тепловые процессы.

Кольрауш Фридрих Вильгельм Георг (1840–1910) — немецкий физик и электротехник. В основном научные работы Кольрауша относились к области электричества, магнетизма и оптики. Также им выполнен ряд работ, посвященных физикохимии растворов электролитов, сформулирован закон независимости движения ионов (закон Кольрауша).

Ленгмюр Ирвинг (1881–1957) — американский химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1932 г. за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений). В 1909—1916 гг. разработал теорию адсорбции и предложил уравнение изотермы адсорбции (уравнение Ленгмюра).

Ле Шателье Анри Луи (1850–1936) — французский физик и химик. Научная деятельность была посвящена фундаментальным исследованиям металлургических процессов. В 1884 г. Ле Шателье сформулировал принцип динамического равновесия,

известный как принцип Ле Шателье — Брауна. Независимо от Ле Шателье этот принцип сформулировал в 1887 г. Карл Фердинанд Браун.

Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) — русский ученый-энциклопедист. Работал в различных областях науки: химии, физики, метрологии, геологии, педагогики. Наибольшую известность имеет открытие периодического закона химических элементов. Исследуя газы, Менделеев нашел в 1874 г. общее уравнение состояния идеального газа, включающее как частную зависимость состояния газа от температуры, обнаруженную в 1834 г. физиком Б. П. Э. Клапейроном (уравнение Клапейрона — Менделеева).

Михаэлис Леонор (1875–1949) — немецкий биохимик, химик-органик, основатель кинетики ферментативных процессов. Совместно с Мод Леонорой Ментен предложил уравнение, описывающее скорость ферментативной реакции (уравнение Михаэлиса — Ментен).

Нернст Вальтер Герман (1864–1941) — немецкий химик, лауреат Нобелевской премии по химии (1920 г. за работы по термодинамике). В 1888–1889 гг. он изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста.

Оствальд Вильгельм Фридрих (1853–1932) — немецкий физикохимик, философ, лауреат Нобелевской премии (1909 г. за работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций). Основные научные работы Оствальда посвящены развитию теории электролитической диссоциации.

Рауль Франсуа Мари (1830–1901) — французский химик и физик. Наиболее известны его исследования в области физикохимии растворов, в частности открытый им закон понижения давления пара над раствором получил в дальнейшем название закона Рауля.

Рейсс Фердинанд-Фридрих (1778–1852) — немецкий ученый, доктор медицины и хирургии, более 30 лет работал в Московском университете. В 1809 г. Рейсс открыл явления электрофореза и электроосмоса.

Траубе Исидор (1860–1943) — немецкий физикохимик. Открыл (независимо от П. Э. Дюкло) закономерность возрастания поверхностной активности с увеличением длины углеводородного радикала в гомологических рядах органических ПАВ (правило Траубе — Дюкло).

Фарадей Майкл (1791–1867) — английский физик и химик, основоположник учения об электромагнитном поле. В 1832 г. Фарадеем открыты электрохимические законы, которые легли в основу нового раздела науки — электрохимии.

Фаянс Казимир (1887–1975) — американский физикохимик польского происхождения. Основные исследования посвящены физикохимии растворов и радиохимии. В 1913 г. совместно с Фридрихом Адольфом Панетом (1887–1958, немецкий физикохимик) сформулировал правило соосаждения ионов из растворов (правило Панета — Фаянса).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. АГРЕГАТНЫЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА	4
Контрольные вопросы	7
Примеры решения задач	8
Задачи	10
Глава 2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	13
Контрольные вопросы	18
Примеры решения задач	19
Задачи	21
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	24
Контрольные вопросы	27
Примеры решения задач	28
Задачи	30
Глава 4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ ..	34
Примеры решения задач	35
Задачи	37
Глава 5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	40
Контрольные вопросы	42
Примеры решения задач	43
Задачи	45
Глава 6. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	48
Контрольные вопросы	50
Примеры решения задач	50
Задачи	51
Глава 7. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ...	55
Контрольные вопросы	57
Примеры решения задач	58
Задачи	60
Глава 8. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ	65
Контрольные вопросы	67
Примеры решения задач	68
Задачи	69
Глава 9. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ	73
Контрольные вопросы	75
Примеры решения задач	76
Задачи	77

Глава 10. ЯВЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ	81
Контрольные вопросы	82
Примеры решения задач	84
Задачи	85
Глава 11. МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	89
Контрольные вопросы	90
Пример решения задач	92
Задачи	92
Глава 12. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ	94
Примеры решения задач	95
Задачи	96
Список рекомендуемой литературы	100
Выдающиеся ученые	101

Учебное издание

Терзиян Татьяна Вячеславовна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ

Учебное пособие

Зав. редакцией	М. А. Овечкина
Редактор	Е. Е. Крамаревская
Корректор	Е. Е. Крамаревская
Оригинал-макет	Н. П. Сорокиной

План выпуска 2012 г. Подписано в печать 28.12.2012.
Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 5,8. Усл. печ. л. 6,3. Тираж 150 экз. Заказ 2401.

**Издательство Уральского университета
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.**

**Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press.info@usu.ru**