

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХИМИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ПРАКТИКУМ

Новосибирск 2021

УДК 544 (076.5)

ББК 24.5/.6, я 7

Ф 505

Кафедра химии

Составители:

Н.П. Полякова ст. преподаватель

Ю.И. Коваль канд. биол. наук, доцент

Ю.В. Соловьева канд. хим. наук, доцент

И.В. Васильева канд. техн. наук, доцент

Рецензент:

доцент кафедры химии НГПУ, канд. хим. наук *А.С. Олейник*

Физическая и коллоидная химия: практикум / Новосибирский государственный аграрный университет; Агрономический факультет; составители: Н.П. Полякова Ю.И. Коваль, Ю.В. Соловьева, И.В. Васильева. – Новосибирск: ИЦ ..., 2021. – 70 с.

Практикум содержит задания для выполнения лабораторных работ, индивидуальных самостоятельных заданий студентов по основным темам дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Предназначен для студентов 1-го курса очной формы обучения по направлениям подготовки:

35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение;

35.03.04 Агрономия;

19.03.03 Продукты питания животного происхождения;

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическим советом агрономического факультета (протокол №3 от 18 марта 2021 г.).

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 3 от 30 марта 2021 г.).

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Практикум составлен в соответствии с государственными стандартами и рабочими программами по физической и коллоидной химии для студентов, обучающихся по следующим программам высшего образования:

35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение;

35.03.04 Агрономия.

19.03.03 Продукты питания животного происхождения;

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является одним из ведущих разделов химической науки, обеспечивая преемственность и связь с неорганической, органической и аналитической химией.

Соединение в одном курсе двух научных направлений представляет определенную трудность, так как требует базовых знаний физики и химии.

Физическая химия изучает химическую термодинамику, кинетику и равновесие, свойства растворов электролитов и неэлектролитов, электрохимические процессы, то есть все то, что в дальнейшем поможет студентам понять процессы, протекающие в почвах и растениях под действием различных факторов.

Предметом изучения коллоидной химии являются дисперсные системы, их получение, свойства, практическое применение. Знание их и умение управлять процессами, в них протекающими, поможет решению ряда теоретических и практических вопросов, поставленных перед наукой и практикой сельскохозяйственного и пищевого производства.

В течение семестра студенты выполняют лабораторные работы и оформляют отчеты. Отчет составляется по следующему плану:

1. Цель работы.
2. Краткое изложение материала в соответствии с поставленной целью.
3. Порядок работы, краткое изложение хода работы.
4. При необходимости составление таблиц и выполнение графиков на миллиметровой бумаге.
5. Выводы, в которых формулируются итоги проделанной работы.

І. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая термодинамика исследует закономерности превращений энергии в химических процессах. Она изучает движущие силы химических реакций, их направление и возможности реального осуществления в данных условиях, а также их энергетические характеристики. Химическая термодинамика базируется на трех законах (началах). Законы термодинамики представляют собой обобщение многовекового опыта человечества и являются постулатами.

1.1. Основные термодинамические понятия

Термодинамика основана на строгих понятиях: «система», «состояние системы», «функции состояния системы».

Термодинамической системой называют любой объект, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц и отделенных от других объектов реальной или воображаемой граничной поверхностью. Объекты природы, не входящие в систему, называют **окружающей средой**.

Термодинамические системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяют на три типа:

- *изолированные* – системы не обмениваются с окружающей средой ни массой, ни энергией ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$);
- *закрытые* – системы обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются массой ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$);
- *открытые* – системы обмениваются с окружающей средой и массой, и энергией ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Обмен энергией может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением (p), температурой (T), концентрацией (C). При изменении параметров меняется состояние системы, осуществляется процесс.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме, процесс называется *изохорным* ($\Delta V = 0$); при постоянном давлении – *изобарным* ($\Delta p = 0$); при постоянной температуре – *изотермическим* ($\Delta T = 0$); при постоянных давлении и температуре – *изобарно-изотермическим*.

Термодинамические функции состояния системы

Термодинамические свойства системы – это свойства, изменение которых не зависит от пути процесса. Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния, называемых ***характеристическими***. Наиболее используемые характеристические функции: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G).

Внутренняя энергия (U) включает все виды энергии системы: энергию движения молекул, атомов, ядер и других частиц, а также их потенциальную энергию. Она представляет способность системы совершать работу или передавать тепло. Внутреннюю энергию нельзя измерить, но можно определить ее изменение (ΔU) при переходе из одного состояния в другое: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_2 и U_1 внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Изменение внутренней энергии в процессе можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты (Q) и работы (W).

Количественные соотношения между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **первый закон (начало) термодинамики**:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (1)$$

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V \quad (2)$$

Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой. Первый закон термодинамики является следствием выражения закона сохранения энергии, согласно которому энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме ($\Delta V=0$), тогда из математического выражения первого начала термодинамики (2) следует:

$$\Delta Q_V = \Delta U \quad (3)$$

Из выражения (3) вытекает термодинамическое определение: внутренняя энергия – функция состояния, увеличение которой равно теплоте Q_V , полученной системой в изохорном процессе.

1.2. Энтальпия системы и ее изменение

Если на систему не действуют никакие другие силы кроме постоянного давления, т.е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения $W = p \Delta V$, то

$$Q_P = \Delta U + p \Delta V \quad (4)$$

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$, получим:

$$Q_P = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (5)$$

Сумму $(U + pV)$ называют энтальпией, обозначают H .

$$H = U + pV$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что энтальпия – функция состояния, увеличение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

Закон Гесса

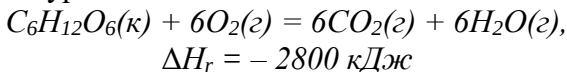
Тепловым эффектом химической реакции называют максимальное количество тепла, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или давлении.

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии в химических реакциях, называется *термохимией*. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие изменения энтальпии, называются *термохимическими*.

Химические реакции, при протекании которых во внешнюю среду выделяется теплота и происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_r < 0$), называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых система поглощает теплоту извне и энтальпия возрастает ($\Delta H_r > 0$), называются *эндотермическими*.

Например, окисление глюкозы происходит с выделением большого количества теплоты $\Delta H = - 2800$ кДж, т.е. этот процесс – экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде:



В термохимических уравнениях указывают агрегатные состояния веществ: газообразное (г), жидкое (ж), кристаллическое (к), раствор (р).

Для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов этих реакций.

На основе таких расчетов может быть предсказана энергетика без проведения эксперимента.

Энтальпией образования (ΔH_f) (formation – образование) соединения называют изменение энтальпии системы, сопровождающее образование 1 моль соединения из простых веществ. Энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ($p = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$), энтальпию образования называют стандартной, обозначают ΔH_f° , измеряют в кДж/моль; энтальпию реакции в стандартных условиях обозначают ΔH_r° .

В 1840 г. Г.И. Гесс сформулировал **закон**: при постоянных давлении и температуре изменение энтальпии при образовании продуктов из данных реагентов не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты, а определяется начальным и конечным состоянием веществ. Закон Гесса рассматривают как следствие первого начала термодинамики.

В термохимических расчетах чаще применяется следствие из закона Гесса: изменение энтальпии реакции равно алгебраической сумме энтальпий образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования стехиометрического количества реагентов. Для реакции, представленной в общем виде:



Следствие из закона Гесса запишется с помощью равенства:

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

Энтальпия сгорания (ΔH_c°). Для органических веществ не всегда удается определить энтальпию образования, для них определяют энтальпию сгорания. **Энтальпией сгорания (ΔH_c°)** называют тепловой эффект реакции

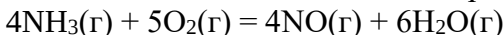
окисления одного моля вещества до высшего оксида в стандартных условиях.

Изменение энтальпии реакции равно алгебраической сумме энтальпий сгорания стехиометрического количества исходных веществ за вычетом алгебраической суммы энтальпий сгорания стехиометрического количества продуктов реакции.

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

Примеры решения задач

Задача 1. Вычислите изменение энтальпии реакции:



Согласно следствию из закона Гесса:

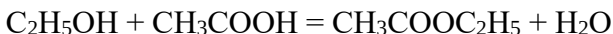
$$\Delta H_r^\circ = 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H_f^\circ(\text{NO}) - 4\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)$$

Пользуясь таблицей 1 приложения, находим ΔH_f° и подставляем:

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

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

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



Для органических веществ определены ΔH_c° .

Изменение энтальпии реакции составит:

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

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

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

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

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 3,5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\Delta H_r^\circ = -1560 \text{ кДж}$,

$\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$.

Согласно следствию из закона Гесса:

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

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

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

1.3. Энтропия. Второй закон термодинамики

Самопроизвольные процессы

Многие процессы протекают без подвода энергии, такие процессы называют *самопроизвольными*. Примерами самопроизвольных химических процессов являются образование ржавчины, взаимодействие щелочных металлов с водой.

Одной из движущих сил химических реакций является уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$). Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций протекает самопроизвольно. Однако некоторые эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) протекают самопроизвольно, например, растворение некоторых солей (KCl , NH_4NO_3) в воде.

Следовательно, кроме энтальпийного фактора имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

Энтропия химической реакции

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

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными

координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется *термодинамической вероятностью системы* W . Поскольку число частиц в системе огромно (1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$. Величина, равная $k \ln W = S$, называется *энтропией* системы. Отнесенная к 1 молю вещества, энтропия имеет единицу измерения Дж/моль·К.

Соотношение $S = k \ln W$ установлено Л. Больцманом (1872 г.), где k – постоянная Больцмана, равная отношению газовой постоянной R к постоянной Авогадро $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-2}$ Дж/К.

Энтропия есть мера вероятности пребывания системы в данном состоянии или мера неупорядоченности системы.

Важное значение понятия энтропия связано с тем, что на основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Однако применимость изменения энтропии как критерия направленности процессов ограничивается изолированными системами.

Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна. Это утверждение, основанное на экспериментальных наблюдениях, является одной из формулировок *второго начала термодинамики*.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется *стандартной энтропией* S° .

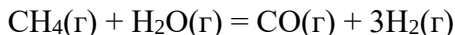
В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из постулата Планка: при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна

нулю. Этот постулат получил название **третьего закона термодинамики**.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движения частиц, т.е. число их микросостояний и, соответственно, термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое увеличивается неупорядоченность и энтропия. Особенно резко растет энтропия вещества при переходе из жидкого в газообразное состояние, из кристаллического в аморфное.

Энтропия фазовых переходов при $p = \text{const}$ $\Delta S = \Delta H/T$.

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



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

Пользуясь таблицей приложения, находим S° веществ.

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

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

Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов

В химических процессах проявляются две тенденции. С одной стороны, стремление к образованию прочных связей между частицами, сопровождающееся понижением энергии системы. Эта тенденция характеризуется в изобарно-изотермических условиях энтальпийным фактором и количественно выражается через ΔH . Вторая тенденция прояв-

ляется в стремлении к разъединению частиц, к беспорядку, она характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса ($T \cdot \Delta S$).

1.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций

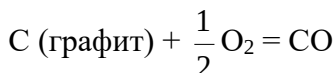
Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *энергией Гиббса процесса*:

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

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

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

только в прямом направлении, то есть являются необратимыми. Примером такой реакции служит реакция:



Эта реакция экзотермична ($\Delta H = -110,5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ ($\Delta S = 89,38$ Дж/(моль·К)), то есть при любых температурах $\Delta G < 0$.

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

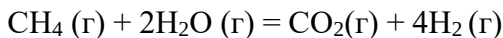
Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры меняется знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то при невысокой температуре $|\Delta H| < |T\Delta S|$, и реакция может самопроизвольно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

Энергия Гиббса образования химического соединения

Энергия Гиббса является функцией состояния процесса. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля соединения из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется ***энергией Гиббса образования***. Если вещество находится в стандартном состоянии, то энергия Гиббса называется ***стандартной*** ΔG_f° . Единица измерения: кДж/моль. Энергия Гиббса является функцией состояния, то есть ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции ΔG_r (кДж) можно рассчитать как сумму энергий Гиббса про-

дуктов за вычетом энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

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



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G^\circ_{\text{r}} = \Delta G^\circ_{\text{f}} (\text{CO}_2) + 4\Delta G^\circ_{\text{f}} (\text{H}_2) - \Delta G^\circ_{\text{f}} (\text{CH}_4) - 2\Delta G^\circ_{\text{f}} (\text{H}_2\text{O}_{\text{г}})$$

$\Delta G^\circ_{\text{f}}$ простых веществ принимают равными нулю.

1.5. Значение химической термодинамики для растениеводства

Формирование урожая и качество растениеводческой продукции непосредственно связаны не только с обменом веществ, но и с обменом энергии, необходимой для осуществления всех жизненно важных процессов, протекающих в растениях. Применение законов химической термодинамики к биохимическим реакциям позволяет установить, будет ли данный процесс протекать самопроизвольно или он потребует подвода энергии извне; сколько энергии может выделяться, или использоваться растением в результате этого процесса, какова вероятность его осуществления в данных условиях. И в целом в растении, и в каждой его клетке энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, все взаимные переходы различных форм энергии происходят в строго эквивалентных количествах. Самопроизвольно идут те биохимические процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса. Это ферментативное расщепление крупных молекул белков, углеводов, жиров, в результате которых образуются менее сложные органические соединения (так называемый катаболизм). Энергия, выделяющаяся в ходе этих процессов, а также световая энергия, получаемая растением в ходе фо-

тосинтеза, используется для реакций, сопровождающихся усложнением молекул (анаболизм). Процессы расщепления и синтеза взаимосвязаны, сопряжены друг с другом.

В растениях (открытых системах) в процессе жизнедеятельности энтропия может как увеличиваться, так и уменьшаться, однако энтропия системы растение – окружающая среда в целом растёт. Растёт энтропия в процессе гибели организма, когда синтетические биохимические реакции прекращаются.

Однако в живой природе изменение энтропии не является движущей силой эволюционного процесса, который подчиняется не термодинамическим, а биологическим закономерностям.

1.6. Тепловые эффекты химических процессов

Практически все химические процессы протекают с изменением количества тепла в системе. Одним из экспериментальных методов изучения тепловых эффектов реакций является калориметрия.

Рассмотрим калориметрические измерения тепловых эффектов процесса растворения соли и реакции нейтрализации.

Растворение является сложным физико-химическим процессом. При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки, для чего требуется подвод энергии, следовательно, происходит поглощение тепла, процесс эндотермический ($\Delta H_r > 0$). Молекулы соли распадаются на ионы, которые взаимодействуют с растворителем, происходит процесс сольватации, если растворителем является вода – гидратации. Сольватация и гидратация сопровождаются выделением тепла, то есть являются экзотермическими процессами ($\Delta H_r < 0$). В связи с этим процесс растворения твердого вещества ха-

рактируется тепловым эффектом, который рассчитывается как сумма:

$$\Delta H_M = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}},$$

где ΔH_M – энтальпия растворения 1 моля вещества, Дж/моль;

$\Delta H_{\text{реш}}$ – энтальпия разрушения кристаллической решетки, Дж/моль;

$\Delta H_{\text{гидр}}$ – энтальпия гидратации, Дж/моль.

В зависимости от соотношения значений теплоты процесс растворения может быть экзотермическим ($\Delta H^\circ < 0$) или эндотермическим ($\Delta H^\circ > 0$). Для процесса растворения большое значение имеет количество взятого растворителя. Увеличение объема растворителя приводит к такому состоянию, когда дальнейшее прибавление не влияет на величину теплового эффекта, т. е. теплота растворения будет постоянной величиной.

Молярной энтальпией растворения твердого вещества называют тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моля вещества в таком количестве растворителя, дальнейшее добавление которого не влияет на величину теплового эффекта.

Нейтрализацией называют реакцию взаимодействия кислоты и основания. Реакция нейтрализации разбавленного водного раствора 1 моля любой сильной кислоты любым сильным основанием всегда сопровождается одинаковым экзотермическим эффектом:

$$\Delta H^\circ_r = -57,3 \text{ кДж/моль}$$

Эта величина является тепловым эффектом реакции образования 1 моля H_2O из ионов: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

Тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля разбавленного раствора слабой кислоты сильным основанием или слабого основания сильной кислотой не будет постоянной величиной, т. к. на его величину оказывает влияние

процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания.

Калориметрические исследования связаны с определением теплоемкости калориметрической системы. **Теплоемкость системы** (символ C , единица измерения Дж/град.) – количество теплоты, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить температуру на один градус. Теплоемкость тела рассчитывается по формуле $C = Q/\Delta t$. Удельная теплоемкость (символ c , единица измерения Дж/кг·град.) рассчитывается по формуле $c = C/m$, где m – масса тела.

Все калориметрические измерения можно проводить в упрощенной калориметрической установке (рис.1).

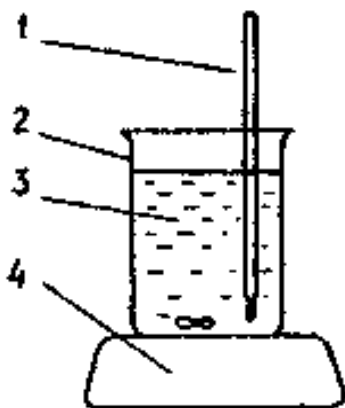


Рис.1. Установка для калориметрических исследований: 1 - термометр; 2 - калориметрический стакан; 3 - раствор соли; 4 - магнитная мешалка

1.7. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, среда, параметры состояния системы.

2. Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой.

3. Дайте определение изобарному, изохорному, изотермическому, изобарно-изотермическому процессам.

4. Назовите функции состояния системы.

5. Энтальпия системы и ее изменение.

6. Тепловой эффект реакции для изохорного и изобарного процессов.

7. Значения энтальпии для экзотермического и эндотермического процессов.

8. Термохимические уравнения.

9. Дайте определения понятиям: энтальпия образования, стандартная энтальпия образования.

10. При длительном хранении некоторых веществ в пылевидном состоянии происходит их самовозгорание. Каким является этот процесс: экзотермическим или эндотермическим?

11. Закон Гесса, расчет ΔH химической реакции.

12. Самопроизвольные процессы; условия протекания самопроизвольных процессов.

13. Энтропия химической реакции. Второй закон термодинамики для изолированных систем.

14. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся понижением энтальпии системы (экзотермические процессы).

15. Приведите примеры самопроизвольных процессов, сопровождающихся переходом системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние.

16. Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов. Энергия Гиббса.

17. Расчет энергии Гиббса химических реакций.

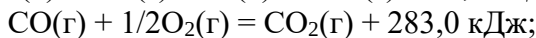
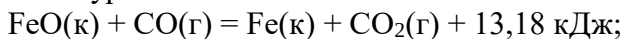
18. Различие между энергией Гиббса и стандартной энергией Гиббса.

19. Тепловые эффекты процессов образования, сгорания, растворения, нейтрализации, диссоциации.
20. Калориметрические измерения, их сущность.
21. Методика определения теплоты растворения соли.
22. Методика определения теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

1.8. Задачи

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

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



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

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

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

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

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

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

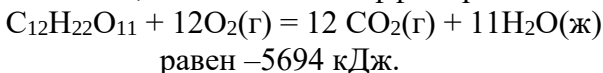
9. Вычислите тепловые эффекты реакций сгорания 10 г следующих веществ: С (графит), $\text{H}_2(\text{г})$, Р(к), Mg(к), $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$.

10. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

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

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

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

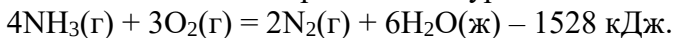


14. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании: а) 1 л метана; б) 1 л пропана.

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

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

17. Окисление аммиака протекает по уравнению



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

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

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

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

21. Определите, сколько тепла выделится при получении 269 г хрома алюмотермией: $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Cr}(\text{к})$.

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

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

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

25. Реакция разложения MnO_2 выражается уравнением:
 $3\text{MnO}_2(\text{к}) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{O}_2$
Рассчитайте тепловой эффект реакции, зная, что энтальпия образования MnO_2 равна $-403,42$ кДж/моль.

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

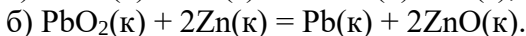
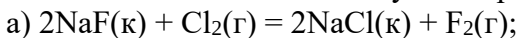
27. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л ацетилена (C_2H_2), если продуктами сгорания являются оксид углерода (IV) и пары воды.

28. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моля этана $C_2H_6(g)$, в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IV). Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана.

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

30. При получении 1 моля $Ca(OH)_2$ из $CaO(k)$ и $H_2O(ж)$ выделилось 32,53 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования CaO (ΔH°_f).

31. Вычислите ΔG° для следующих реакций:



32. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 3 молей уксусной кислоты CH_3COOH , если температура ее плавления 16,6°C, а теплота плавления 194 Дж/г.

33. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению $Fe_3O_4(k) + CO(g) = 3FeO(k) + CO_2(g)$.

Вычислите ΔG° и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в стандартных условиях.

34. Сделайте вывод о возможности восстановления $PbO_2(k)$ цинком по реакции $PbO_2(k) + 2Zn(k) = Pb(k) + 2ZnO(k)$ в стандартных условиях.

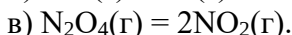
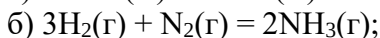
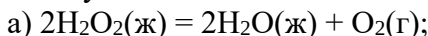
35. Подтвердите расчетом, что реакция горения ацетилена идет по уравнению $C_2H_2(g) + 5/2O_2(g) = H_2O(ж) + CO_2(g)$ в стандартных условиях.

36. Рассчитайте, при какой температуре наступит равновесие в системе $4HCl(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$, $\Delta H^\circ_r = -114,2$ кДж.

37. Сделайте вывод о возможности использования нижеприведённой реакции для получения аммиака в стандартных условиях:

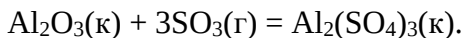


38. Укажите, какие из приведенных реакций протекают самопроизвольно и являются экзотермическими в стандартных условиях:



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

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



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

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

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

44. Изменение энтропии при плавлении 100 г меди равно 1,28 кДж/К. Рассчитайте удельную теплоту плавления меди, если температура ее плавления 1083°C .

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

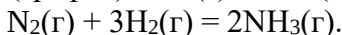
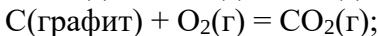
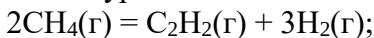
46. Определите возможность получения метана по реакции:

$\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ в стандартных условиях.

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

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

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



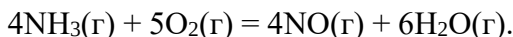
Объясните величину и знак ΔS° .

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

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

Рассчитайте, при какой температуре начнется эта реакция.

52. Определите ΔG° реакции, протекающей по уравнению:

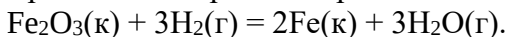


Сделайте вывод о возможности протекания ее в стандартных условиях.

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

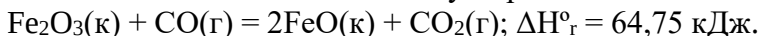
54. Определите, при какой температуре наступит равновесие в системе: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{пар})$; $\Delta H^\circ_{\text{г}} = -2,85$ кДж.

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

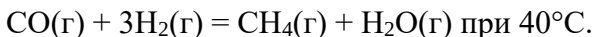


56. Определите, какой из карбонатов, CaCO_3 или BaCO_3 , можно получить по реакции взаимодействия соответствующего оксида с углекислым газом в стандартных условиях.

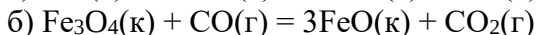
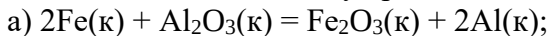
57. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_2O_3 оксидом углерода:



58. Определите возможность получения метана по реакции:

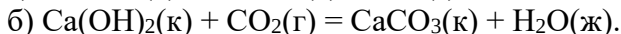


59. Укажите, какая из двух реакций:



будет протекать самопроизвольно в стандартных условиях.

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

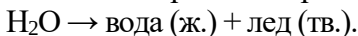


1.9 Скорость химической реакции и методы ее регулирования.

Химическая кинетика – наука, изучающая скорость и механизмы протекания химических реакций.

Система – это вещество или совокупность веществ, ограниченных одним объемом.

Фаза – совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.

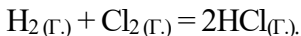


Каждое твердое вещество образует одну фазу.

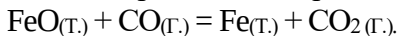
Гомогенная система – состоит из одной фазы.

Гетерогенная система – состоит из нескольких фаз, ограниченных друг от друга поверхностью раздела.

Реакции, протекающие в однофазной системе, называются *гомогенными*.



Реакции, протекающие в многофазных системах, называются *гетерогенными*. Они протекают на границе раздела фаз.



Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ (С) или продуктов реакции в единицу времени (τ):

$$v = \Delta C / \Delta \tau, \text{ или } v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

$$\text{Для гомогенных реакций: } C = \frac{n}{V} \text{ [моль/л],}$$

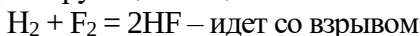
где n – число молей;

V – объём.

$$v_{\text{гомог.}} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot V} \text{ [моль/л} \cdot \text{с].}$$

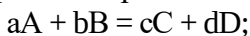
На скорость гомогенных реакций влияет:

1. Природа реагирующих веществ:



2. Концентрация реагирующих веществ.

В 1864 г. Н.Н. Бекетов сформулировал, а в 1867 г. подтвердили норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге *закон действующих масс*: скорость химической реакции при $T, P = \text{const}$ прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$v = k[\text{C}_A]^a[\text{C}_B]^b,$$

где a, b – стехиометрические коэффициенты,

k – константа скорости реакции,

если $C_A = C_B = 1$ моль/л, то $v = k$.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры реакции.

Концентрации твердых веществ не входят в уравнения закона действующих масс ($C_{\text{ТВ}} = \text{const}$).

Закону действующих масс подчиняются реакции, идущие только в одну стадию.

В 1889 г. шведский ученый С. Аррениус экспериментально вывел уравнение зависимости константы скорости реакции k от температуры:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где A – множитель, учитывающий вероятность столкновения молекул;

e – основание натурального логарифма;

R – газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль·К);

T – температура, К;

E_a – энергия активации.

Энергия активации E_a – это минимальный избыток энергии у молекул, достаточный для того, чтобы при их столкновении произошло взаимодействие, отнесенное к одному молю реагирующих веществ.

3. Температура.

Количественную зависимость установил нидерландский ученый Я.Х. Вант-Гофф.

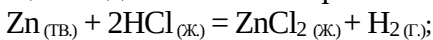
Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается примерно в 2–4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на каждые 10 °С.

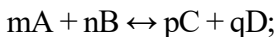
Скорость гетерогенных реакций зависит от:

- 1) природы реагирующих веществ;
- 2) величины поверхности раздела фаз;
- 3) диффузии жидкого или газообразного вещества к поверхности твердой фазы;
- 4) концентрации жидкого или газообразного вещества.



$$[\text{C}_{\text{Zn}}] = \text{const, тогда } v = k \cdot [\text{C}_{\text{HCl}}]^2.$$

Химические реакции, которые при $T, P = \text{const}$ протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, называются *обратимыми*:



$$\xrightarrow{\quad} v_{\text{прямой}} = k_1 \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n;$$

$$\xleftarrow{\quad} v_{\text{обратной}} = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q.$$

Концентрации веществ, при которых устанавливается равновесие, называются *равновесными*, при этом

$$\xrightarrow{\quad} v_{\text{прямой}} = \xleftarrow{\quad} v_{\text{обратной}}, \text{ тогда:}$$

$$k_1 \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q, \text{ тогда}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = k_p,$$

где k_p – это константа равновесия, она не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В 1884 г. А. Ле-Шателье было изучено направление смещения равновесия.

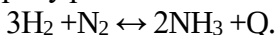
Принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону уменьшения этого воздействия.

Следствия:

1. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции (т. е. идущей с поглощением тепла).

2. При увеличении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема (в сторону образования меньшего числа молей).

3. При увеличении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону расходования этого вещества.



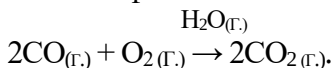
Для увеличения выхода аммиака необходимо увеличить давление и понизить температуру.

Процесс изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.

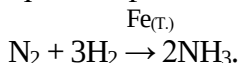
Катализаторами называются вещества, которые изменяют скорость химических реакций, но сами не испытывают химических превращений и остаются в том же количестве.

Каталитическими реакциями называются реакции, в которых скорость химической реакции изменяется за счет введения катализаторов.

Катализ гомогенный – катализатор и реагирующие вещества находятся в одном фазовом состоянии:

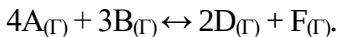


Катализ гетерогенный – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях:



Решение типовых задач

Пример 1. Реакция идет по уравнению:



Исходные концентрации реагентов были: $C_{исх}(A) = 2$ моль/л, $C_{исх}(B) = 1,5$ моль/л. Равновесие в системе наступает, когда израсходуется 60 % вещества А. Определите:

- а) константу равновесия процесса;
- б) как и во сколько раз изменится начальная скорость прямой реакции к моменту наступления равновесия;
- в) как изменятся скорости прямой и обратной реакций при уменьшении давления в 2 раза и куда при этом сместится равновесие.

Решение:

а)

$$K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3},$$

находим равновесные концентрации участников реакции:

$$C_{изр}(A) = 0,6 \cdot 2 = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[A] = C_{исх}(A) - C_{изр}(A) = 2 - 0,6 \cdot 2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[B] = C_{исх}(B) - C_{изр}(B);$$

по уравнению реакции

$$\text{на } 4C_{изр}(A) \text{ надо } 3C_{изр}(B)$$

$$C_{изр}(B) = 3/4 C_{изр}(A).$$

$$[B] = 1,5 - 3/4 (0,6 \cdot 2) = 1,5 - 0,9 = 0,6 \text{ моль/л}.$$

Из четырех $C_{изр}(A)$ получается два $[D]$,

$$\text{поэтому } [D] = 0,5 \cdot C_{изр}(A) = 0,5 \cdot 1,2 = 0,6 \text{ моль/л}.$$

$$[F] = 0,5 \cdot [D] = 0,5 \cdot 0,6 = 0,3 \text{ моль/л}.$$

Зная равновесные концентрации $[A] = 0,8$; $[B] = 0,6$;

$[D] = 0,6$; $[F] = 0,3$, находим величину константы равновесия:

$$K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3} = \frac{(0,6)^2 \cdot 0,3}{(0,8)^4 \cdot (0,6)^3} = 1,22.$$

б) Находим начальную скорость прямой реакции по закону действующих масс

$$V = kC_A^4 \cdot C_B^3 :$$

$$V_{нач} = \kappa (C_A^{исх})^4 \cdot (C_B^{исх})^3 = \kappa (2)^4 \cdot (1,5)^3 = 64\kappa.$$

Находим скорость этой реакции в состоянии равновесия:

$$V_{(p)} = \kappa [A]^4 \cdot [B]^3 = \kappa (0,8)^4 \cdot (0,6)^3 = 0,8856 \kappa,$$

$$\frac{V_{нач}}{V_p} = \frac{64\kappa}{0,8856\kappa} = 72 \text{ раза.}$$

в) Уменьшение давления для газов означает уменьшение их концентраций, следовательно

$$V_{пр} = \kappa (0,5[A])^4 \cdot (0,5[B])^3 = (0,5)^7 \kappa [A]^4 [B]^3 = 1/128 V,$$

где $V_{пр}$ – скорость прямой реакции,

$$V_{обр} = \kappa (0,5[D])^2 \cdot 0,5[F] = (0,5)^3 \kappa [D]^2 \cdot [F] = 1/8 V,$$

где $V_{обр}$ – скорость обратной реакции.

Равновесие в системе сдвигается влево – в сторону большего объема, т. к. уменьшение давления аналогично увеличению объема.

Ответ:

а) $K_p = 1,22$;

б) скорость прямой реакции в состоянии равновесия в 72 раза меньше, чем в начальный момент времени;

в) при уменьшении давления в 2 раза скорость прямой реакции уменьшается в 128 раз, а скорость обратной – в 8 раз.

Пример 2. Реакция при 20 °С идет со скоростью $V_{(20)} = 2,4 \text{ к}$, а при 80 °С – со скоростью $V_{(80)} = 1240 \text{ к}$.

Определите:

а) температурный коэффициент скорости реакции (γ);

б) за какое время пройдет эта реакция при 20 °С и 50 °С, если при 80 °С она проходит за $\tau_{(80)}=10$ с.

Решение:

а) в соответствии с правилом Вант-Гоффа $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$,

$$\frac{V_{80}}{V_{20}} = \gamma^{\frac{80-20}{10}} = \gamma^6 = \frac{1240}{2,4} = 518; \quad \gamma^6 = 518,$$

в логарифмической форме

$$61g(\gamma) = \lg 518 = 2,714;$$

$$\lg(\gamma) = 0,45.$$

По таблице антилогарифмов находим $\gamma = 2,83$.

б) так как время протекания реакции обратно пропорционально скорости, то при 20 °С реакция будет идти в (1240:2,4) 518 раз дольше, чем при 80 °С, т. е. $\tau_{20} = 518$, $\tau_{80} = 518 \cdot 10 = 5180$ с = 1 ч 26 мин 20 с.

$$\frac{\tau_{50}}{\tau_{80}} = \frac{V_{80}}{V_{20}} = (2,83) = \frac{80-50}{10} = 2,83^3 = 22,7 \text{ [раза];}$$

$$\tau_{50} = 22,7x, \quad \tau_{80} = 22,7 \cdot 10 = 227 \text{ с} = 3 \text{ мин } 47 \text{ с.}$$

Ответ:

а) $\gamma = 2,83$;

б) эта реакция, протекающая при 80 °С за 10 с, при 50 °С будет идти 3 мин 47 с, а при 20 °С – 1 ч 26 мин 20 с.

1.10. Задачи

1. Равновесная концентрация 2-го исходного вещества равна 2 моль/дм³, продукта – 5 моль/дм³. Константа равновесия равна 4. Определите начальные концентрации исходных веществ и равновесную концентрацию 1-го вещества в гомогенной системе.

1. $\text{O}_2 + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
2. $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$
3. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$
4. $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$
5. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
6. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$
7. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$
8. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$
9. $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$
10. $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$
11. $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$
12. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
13. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$
14. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
15. $3\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}_3\text{B}$
16. $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{AB}_2$
17. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
18. $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
19. $\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$
20. $\text{CO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{COBr}_2$
21. $2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OF}_2$
22. $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$
23. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$
24. $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}$

2. Напишите выражения констант химического равновесия для систем:

1. $4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
2. $3\text{Fe}_{(\text{k})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{k})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$
3. $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{r})}$
4. $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{k})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{k})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
5. $\text{BaO}_{(\text{k})} + \text{C}_{(\text{k})} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(\text{k})} + \text{CO}_{(\text{r})}$
6. $\text{CaCO}_{3(\text{k})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{k})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$

7. $S_{(k)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons SO_{2(r)}$
8. $CO_{2(r)} \rightleftharpoons C_{(k)} + O_{2(r)}$
9. $CO_{2(r)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{(r)} + H_2O_{(ж)}$
10. $2COF_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + CF_{4(r)}$
11. $2NO_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$
12. $F_{2(r)} + ClO_{2(r)} \rightleftharpoons 2FCIO_{2(r)}$
13. $Fe_2O_{3(k)} + H_{2(r)} \rightleftharpoons 2FeO_{(k)} + H_2O_{(r)}$
14. $3H_{2(r)} + N_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$
15. $FeO_{(k)} + CO_{(r)} \rightleftharpoons Fe_{(k)} + CO_{2(r)}$
16. $2H_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(r)}$
17. $2NaHCO_{3(k)} \rightleftharpoons 2Na_2CO_{3(k)} + CO_{(r)} + H_2O_{(ж)}$
18. $Al_2O_{3(k)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2Al_{(k)} + 3H_2O_{(ж)}$
19. $CH_{4(r)} \rightleftharpoons C_{(k)} + 2H_{2(r)}$
20. $2CO_{2(r)} \rightleftharpoons 2CO_{(r)} + O_{2(r)}$
21. $C_{(k)} + CO_{2(r)} \rightleftharpoons 2CO_{(r)}$
22. $SO_{2(r)} + NO_{2(r)} \rightleftharpoons SO_{3(r)} + NO_{(r)}$
23. $2NO_{2(r)} \rightleftharpoons N_2O_{4(r)}$
24. $2N_2O_{(r)} \rightleftharpoons 2N_{2(r)} + O_{2(r)}$

3. Как изменить: а) температуру, б) давление, в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции в гомогенных системах:

№п/п	Система	ΔH^0_{298} (кДж)
1	$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$	+92,59
2	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2
3	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$	-114,5
4	$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$	+51,9
5	$2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$	-180,7
6	$2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$	-73,6
7	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	-196,6
8	$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$	+184,6
9	$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	-483,7

10	$\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$	+112,5
11	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	+58,4
12	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	-92,4
13	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	-113,0
14	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	+193,3
15	$2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$	+72,5
16	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$	+114,5
17	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247,4
18	$2\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$	-535,0
19	$2\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	+180,7
20	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$	-112,5
21	$2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	+73,6
22	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$	+114,5
23	$2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	+184,5
24	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41,2
25	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	+483,7

4. Выразите математически скорость следующих реакций, протекающих в гомогенной среде:

- а) $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$; г) $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$;
б) $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow \text{AB}_2$; д) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$.
в) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$;

5. Напишите выражения констант равновесия для следующих обратимых реакций:

- а) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$; в) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$;
б) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$; г) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

6. Как повлияет изменение температуры и давления на системы:

- а) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, $\Delta H_{298}^0 = -46,36 \text{ кДж/моль}$;
б) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$, $\Delta H_{298}^0 = 10,97 \text{ кДж/моль}$.

7. Реакция протекает по уравнению $\text{A}_2 + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB}$. Определите константу равновесия, если равновесные концентрации равны: $[\text{A}_2] = 0,2 \text{ моль/л}$, $[\text{B}_2] = 0,3 \text{ моль/л}$,

$[AB] = 0,25$ моль/л.

8. Реакция протекает по уравнению $A + B = 2C$. Константа равновесия равна 4. Определите равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации равны (моль/л): $C_A = 5$; $C_B = 4$.

9. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$, если увеличить концентрацию NO в 2 раза; одновременно увеличить в 3 раза концентрации NO и O_2 ?

10. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру на $30^\circ C$, а температурный коэффициент скорости равен 2?

11. Во сколько раз реакция горения в чистом кислороде протекает быстрее, чем в воздухе?

12. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 10 до $100^\circ C$, если температурный коэффициент равен 2?

13. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?

14. Температурный коэффициент равен 2. Как и во сколько раз изменится скорость данной реакции при охлаждении системы от 100 до $60^\circ C$?

15. Куда сместится равновесие реакции при повышении температуры и давления:

а) $CO_2(\text{газ}) + C(\text{тв}) \leftrightarrow 2CO(\text{газ})$;

б) $CaCO_3(\text{тв}) \leftrightarrow CaO(\text{тв}) + CO_2(\text{газ})$?

2. РАСТВОРЫ

Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии. **Растворами** называют много компонентные гомогенные системы переменного состава. **Растворителем** называют вещество, которое не меняет своего агрегатного состояния и чаще всего находится в избытке.

Учение о растворах представляет для биологов особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости: кровь, клеточный сок, слюна, моча - являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в растениях и организмах животных протекают в растворах. Биожидкости участвуют в транспорте питательных веществ к органам и тканям, а также выведении из организма метаболитов.

Растворы веществ с молярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молярной массой более 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС подразделяют на два класса: растворы электролитов и неэлектролитов.

Растворы электролитов – растворы, проводящие электрический ток; это растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот, оснований, амфолитов. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH , Al(OH)_3 .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы НМС – электролитов и неэлектролитов – называют истинными, размер их частиц составляет $\leq 10^{-9}$ м.

2.1. Общие свойства растворов неэлектролитов

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

2.2. Закон Рауля

Опыт показывает, что давление насыщенного пара над растворами ниже, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем.

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

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

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

Δp_A – разность между давлением насыщенного пара над раствором (p_A) и растворителем (p°_A). Из приведенного

уравнения следует, что с увеличением содержания нелетучего компонента давление пара над раствором уменьшается.

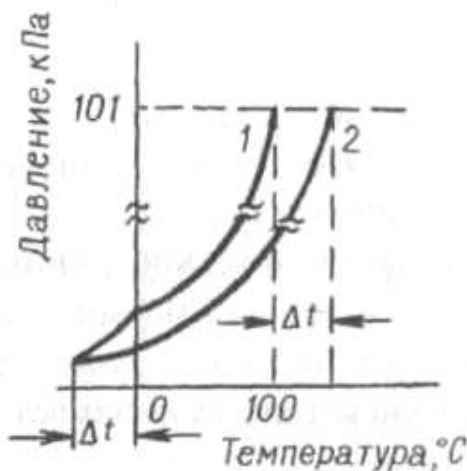


Рис.3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой) (1) и над раствором нелетучего компонента (2)

Из закона Рауля вытекают два следствия.

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

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} C_{\text{м}},$$

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

t_1 – температура кипения раствора;

t_0 – температура кипения чистого растворителя;

C_m – моляльная концентрация, моль/кг

$$C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \times m_{\text{растворителя}}};$$

$m_{\text{в}}$ – масса вещества;

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

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

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

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

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

t_1 – температура замерзания раствора;

t_0 – температура замерзания чистого растворителя.

Значения $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{э}}$ зависят от природы растворителя. Значения констант для некоторых растворителей приведены в табл. 2 приложения. Используя вышеприведенные зависимости, можно определить молярные массы растворенных веществ. Методы, основанные на исследовании зависимости $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ от концентрации растворенных веществ, называют **криоскопией** и **эбуллиоскопией**.

Для определения молярной массы веществ экспериментально определяют повышение температуры кипения или замерзания растворов. Если известны массы растворенного вещества и растворителя, то молярную массу растворенного вещества $M_{\text{в}}$ рассчитывают по уравнению:

$$M_B = \frac{m_B K}{m_{\text{раств-ля}} \Delta T},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{раств-ля}}$ – масса растворителя, кг;

K – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа.

2.3. Осмос и осмотическое давление.

Закон Вант-Гоффа*

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется **осмосом**. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба.

Количественно осмос характеризуется **осмотическим давлением**, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-Гофф

* Вант-Гофф (1852-1911) - нидерландский физико-химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г.) Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах. Открыл закон химической кинетики и осмотического давления в растворах.

предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi \cdot V = nRT,$$

$$\pi = nRT/V,$$

$$\pi = CRT,$$

где π – осмотическое давление;

C – молярная концентрация раствора;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

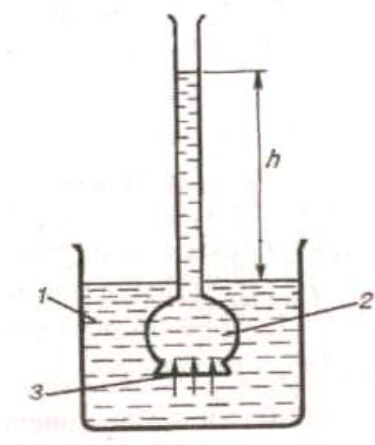


Рис.4. Схема осмометра: 1 – вода; 2 – раствор; 3 – полупроницаемая мембрана

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

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

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже – *гипотоническим*.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

2.4. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства – понижение давления пара Δp , изменение температур замерзания $\Delta t_{\text{зам}}$ и кипения $\Delta t_{\text{кип}}$, осмотическое давление π изменяются пропорционально количеству растворенного неэлектролита. Экспериментально обнаружено, что для растворов электролитов осмотическое давление (π), $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ превышают значения, рассчитанные по законам Рауля и Вант-Гоффа.

Шведский ученый С. Аррениус пришел к выводу, что причиной отклонения растворов электролитов от идеальных растворов является распад молекул электролита на ионы. Процесс распада молекул электролита на ионы называли *диссоциацией*.

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

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

Изотонический коэффициент i для каждого раствора может быть определен экспериментально:

$$i = \frac{\Delta t_{3,э}}{\Delta t_{3,м}} = \frac{\Delta t_{к,э}}{\Delta t_{к,м}} = \frac{\pi_{э}}{\pi_{м}} = \frac{\Delta P_{э}}{\Delta P_{м}},$$

где индекс «э» обозначает экспериментально определенные величины; индекс «т» - теоретические.

Следовательно, для растворов электролитов формулы, выведенные ранее, принимают вид:

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K_K C_m$$

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

$$\pi = i C_B RT$$

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

2.5. Теория электролитической диссоциации

Диссоциация в растворе увеличивает число частиц, поэтому коэффициент Вант-Гоффа принимает значения больше единицы. Диссоциация зависит от природы растворителя: чем полярнее растворитель, тем сильнее диссоциация.

Для качественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации (α). Степень диссоциации рассчитывается как отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул в

растворе: $\alpha = \frac{N_{\partial}}{N_p}$, где N_{∂} – число диссоциированных молекул;

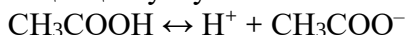
N_p – число растворенных молекул электролита.

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha > 30\%$) и слабые ($\alpha < 3\%$). К сильным электролитам относят почти все соли, из наиболее

важных кислот и оснований к ним принадлежат H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$. К слабым электролитам принадлежит большинство органических кислот, а также некоторые неорганические соединения: H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HClO , H_2O , H_3BO_3 , Hg_2Cl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и др. Значения степени диссоциации для некоторых электролитов приведены в таблице 3 приложения.

2.6. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда

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



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

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

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

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

$$K_d = \alpha^2 C \text{ или } \alpha = \sqrt{\hat{E}_a / \tilde{N}}$$

В таблице 4 приложения приведены значения K_d некоторых электролитов.

2.7. Теория сильных электролитов

В водных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы ($\alpha \sim 100\%$). Это подтверждено физическими и физико-химическими методами исследования. В отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат значительно большее число ионов. Это приводит к сильному межионному взаимодействию. Как следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах. Именно поэтому определяемая степень диссоциации сильных электролитов является **кажущейся степенью диссоциации**, т.к. она не соответствует реальной степени распада электролита на ионы. Степень диссоциации для сильных электролитов рассчитывается по формуле:

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

где α – степень диссоциации растворенного вещества;

i – изотонический коэффициент;

n – число ионов, на которые распадается электролит.

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

Таким образом, можно считать, что во всех процессах в растворах электролитов участвуют лишь «активные ионы», т.е. ионы, не принимающие в данный момент участия в межионных взаимодействиях. Для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов вводится величина, называемая активностью (a). Под **активностью** электролита понимают эффективную концентрацию, в соответствии с которой он участвует в различ-

ных процессах. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением:

$$a = f \cdot C_B,$$

где a – активность электролита, моль/л;

f – коэффициент активности;

C_B – молярная концентрация, моль/л.

В разбавленных растворах природа электролитов незначительно влияет на значения коэффициентов активности. Количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора (I). *Ионной силой раствора* называют величину, измеряемую полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда.

Например, для 0,1М раствора $ZnSO_4$ ионная сила раствора будет равна:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,4$$

В 1923 г. П.Дебай и Э. Хюккель показали, что для разбавленных водных растворов с ионной силой $I \leq 0,01$ коэффициент активности ионов можно рассчитать по формуле:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I},$$

где z – заряд иона,

I – ионная сила раствора.

2.8. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятиям насыщенный и не-насыщенный пар.

2. Назовите факторы, влияющие на величину давления пара чистого растворителя и раствора. Первый закон Рауля.

3. Условия закипания и замерзания растворов.

4. Физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической констант. Второй закон Рауля.

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

6. Сущность методов криоскопии и эбуллиоскопии, их значение.

2.9. Задачи

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

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

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

4. Вычислите массовую долю водного раствора мочевины $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$, зная, что этот раствор кристаллизуется при температуре $-0,465^\circ\text{C}$ ($K_{\text{к}}=1,86$ град·кг/моль).

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_4)_2CO$, содержащего 8 г мочевины в 100 г воды ($K_k=1,86$ град·кг/моль).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

28. Раствор, содержащий 0,53 г сульфита натрия в 200 г воды, замерзает при $-0,13^{\circ}\text{C}$. Вычислите степень диссоциации Na_2SO_3 в этом растворе.

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

30. Кажущаяся степень диссоциации раствора, состоящего из 2,925 г хлорида натрия NaCl и 50 г воды, равна 0,8. Определите температуру замерзания раствора ($K_{\text{к}}=1,86$ град·кг/моль).

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

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

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

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

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

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

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

38. Осмотическое давление водного раствора, содержащего в 100 мл 1 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, равно 0,655

атм при 0°C . Рассчитайте величину универсальной газовой постоянной R .

39. Раствор, содержащий в 1 л 3,75 г формалина, обладает осмотическим давлением 2,8 атм при 0°C . Определите молярную массу формалина.

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

41. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как у раствора, содержащего в 1 л при этой же температуре 3 г формалина (HCHO)?

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

2.10. Лабораторная работа №1

Определение кажущейся степени электролитической диссоциации сильного электролита

Цель работы: определить кажущуюся степень электролитической диссоциации сильного электролита криоскопическим методом.

Реактивы: растворы неэлектролитов, разные соли, дистиллированная вода.

Приборы и материалы: весы технические, калориметр, штатив с термометром, лед, снег, палочки стеклянные, цилиндры объемом 25 и 100 мл, стаканы химические объемом 150 и 800 мл.

Эксперимент проводится таким же образом, что и предыдущий в калориметре (криоскопическая установка).

Взвесьте на технических весах 0,2 молярной массы

исследуемой соли и аккуратно пересыпьте ее во внутренний стакан криоскопической установки. Отмерьте цилиндром и добавьте в стакан с солью 100 мл дистиллированной воды. Размешайте соль стеклянной палочкой до полного растворения. Заполните таблицу 2.

Таблица 2

Приготовление исследуемого раствора

Формула соли	Молярная масса соли, ($M_{\text{соли}}$), г/моль	Масса соли, ($m_{\text{соли}}$), г	Масса воды, ($m_{\text{воды}}$), г

Поместите стакан с раствором соли в криоскопическую установку, обложите его охлаждающей смесью выше уровня раствора в стакане. Опустите термометр в раствор соли и наблюдайте за температурой. В момент появления кристаллов льда в растворе отметьте температуру замерзания раствора соли ($t_{\text{соли}}$). Заполните таблицу 3. Рассчитайте молярную концентрацию раствора исследуемой соли:

$$C_m = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} \cdot m(H_2O)}$$

Таблица 3

Определение кажущейся степени диссоциации соли

Температура замерзания t, °C	Температура замерзания раствора со- ли, t _{соли} , °C	Понижение температуры замерзания Δ t _{зам} , °C	Изотонический коэффициент (i)	Криоскопическая константа K _к , $\frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$	Степень диссоциа-

Вычислите значение изотонического коэффициента, используя зависимость: $i = \frac{\Delta t_{\text{зам.практ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{K_{\text{к}} \cdot C_{\text{т(соли)}}}$

Значение кажущейся степени диссоциации исследуемого электролита (α) вычислите по формуле:

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

3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. Диссоциация воды. Водородный показатель (pH)

Вода ведет себя как амфолит, т.е. при диссоциации образуется и катион водорода и гидроксид-ион:



Константа диссоциации воды при 298 К, определенная методом электрической проводимости, равна:

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л,}$$

где $a(\text{H}^+)$, $a(\text{OH}^-)$, $a(\text{H}_2\text{O})$ - активности ионов H^+ , OH^- и воды.

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому активности ионов водорода и гидроксид-ионов в чистой воде практически равны их концентрациям. Так как вода присутствует в большом избытке, ее концентрация может считаться постоянной и составляет 55,6 моль/л (1000 г : 18 г/моль = 55,6 моль). Подставляя в выражение для константы диссоциации $K_d(\text{H}_2\text{O})$ это значение, а вместо активностей концентрации ионов, получают выражение:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Константа $K(\text{H}_2\text{O})$ называется ионным произведением воды.

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

Константа $K(\text{H}_2\text{O})$ зависит от температуры. При повышении температуры $K(\text{H}_2\text{O})$ увеличивается, т.к. процесс диссоциации воды – эндотермический.

В чистой воде при 298 К активности $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, как это следует из равенства:

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

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

Концентрации гидроксид- и водород-ионов взаимозависимы: зная концентрацию одного из этих ионов, можно рассчитать концентрацию другого иона. В качестве характеристики реакции среды часто используют концентрацию ионов водорода. На практике использование концентраций ионов не очень удобно, поэтому для характеристики среды используют отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода, называемой **водородным показателем pH** среды:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

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

Из этих примеров следует:

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

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

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

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

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

$$pH + pOH = 14$$

3.2. Расчет pH растворов слабых и сильных кислот и оснований

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

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

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

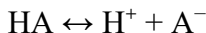
где $a(H^+)$ и $a(OH^-)$ – активности ионов H^+ и OH^- ,

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

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

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

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



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

В соответствии с реакцией диссоциации $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. Поскольку $[\text{HA}] = C_{\text{ЭК}}(\text{HA}) - [\text{H}^+]$, то

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{ЭК}}(\text{HA})}$$

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

Рассуждая аналогичным образом, можно получить выражение константы диссоциации слабого основания:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{ЭК}}(\text{основания})}$$

$$\text{pOH} = 1/2[\text{p}K_b - \lg C_{\text{ЭК}}(\text{основания})]$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 1/2[\text{p}K_b - \lg C_{\text{ЭК}}(\text{основания})]$$

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

3.3. Вопросы для самоконтроля

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

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

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

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

3.4. Задачи

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

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

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

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

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

6. pH раствора KOH равен 8. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора.

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

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

9. Вычислите pH раствора йодноватой кислоты с концентрацией 0,1 М. $K_d(HIO_3) = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

10. Вычислить pH раствора соляной кислоты, в 200 мл которого содержится 0,365 г HCl.

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

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

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

14. Вычислите pH 0,01 М раствора муравьиной кислоты. $K_{\text{НСООН}}=1,8 \cdot 10^{-4}$.

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

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

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

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

4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

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

К таким растворам относят растворы слабых кислот и их солей; слабых оснований и их солей или растворы кислых солей многоосновных кислот. Буферным действием могут обладать растворы, состоящие из анионов разных слабых кислот. Например, фосфатно-цитратный буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7^{3-}$

Таблица 5

Примеры буферных растворов

Состав	Значение рН	K_d	$pK = -\lg K_d$
$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ацетатный	4,55	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
$\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ бикарбонатный	6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
$\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ формиатный	3,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ аммиачный	9,3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	9,35
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ фосфатный роль кислоты соли	6,8	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	2,15 7,21

4.1. Механизм действия буферных растворов

Механизм действия буферного раствора, состоящего из слабой кислоты и ее соли (на примере ацетатного буферного раствора).

Диссоциацию кислоты и соли можно представить уравнениями реакций:



Добавление сильной кислоты: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ приводит к образованию слабого электролита. Концентрация ионов водорода связана с тем, что анионы соли связывают H^+ в молекулы слабой кислоты: $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

Добавление щелочи $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ также не приводит к изменению pH, т.к. гидроксид-ионы связываются катионами H^+ в слабый электролит (H_2O): $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Действие буферных растворов можно рассмотреть на основании закона действующих масс. Константа диссоциации уксусной кислоты:

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

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

Равновесная концентрация уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л, т.к. диссоциация очень мала.

Равновесная концентрация ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C(\text{CH}_3\text{COONa})$, моль/л, т.к. ацетат натрия является сильным электролитом. Тогда:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})},$$

где С – молярные концентрации компонентов.

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д}}(\text{кислоты}) \cdot C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}.$$

Взяв отрицательный логарифм, получаем:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{д}}(\text{кислоты}) - \lg C(\text{кислоты}) + \lg C(\text{соли})$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg C_{\text{кислоты}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

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

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

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pK}_{\text{основания}} + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$$

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

$$\text{pH} = \text{pK}_{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} - \lg \frac{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}$$

Уравнения, приведенные выше, показывают, что pH буферного раствора определяется отношением концентраций компонентов кислоты и соли или соотношением основания и соли, поэтому не зависит от разбавления, поскольку

ку при изменении объема концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

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

4.2. Буферная ёмкость и ее расчет

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

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

$$B_a = \frac{n_{\text{эк}}(a)}{(pH_0 - pH_1)V_{\text{буф}}},$$

по основанию:

$$B_b = \frac{n_{\text{эк}}(b)}{(pH_1 - pH_0)V_{\text{буф}}},$$

где B_a – буферная ёмкость по кислоте;

B_b – буферная ёмкость по основанию;

n_a – число моль-эквивалентов кислоты

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

n_b – число моль-эквивалентов основания

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

pH_0 – исходное значение pH;

pH_1 – значение pH после добавления кислоты или щелочи.

4.3. Значение буферных растворов

Постоянство pH в крови обеспечивают несколько буферных систем: карбонатная ($\text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2$; $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3$), фосфатная ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$). Наиболее мощным буферным действием обладает гемоглобиновый буферный раствор, составляющий 75% всей буферной емкости крови, который состоит из гемоглобина и его калийной соли.

Большое значение в поддержании постоянства pH внутри живых клеток имеет белковый буфер, который состоит из протеина и его калиевых или натриевых солей. Благодаря амфотерным свойствам, белковая молекула, содержащая остатки аминокислот, обладает буферным действием.

Растительные соки также представляют собой буферные системы сложного состава.

Почва и почвенные растворы аналогично растворам биологического происхождения обладают определенной буферностью. Поскольку органические вещества почвы преимущественно состоят из слабых кислот (гуминовые* и фульвокислоты) и их солей, они в значительной степени связывают поступающие в почву или образующиеся в результате гидролиза ионы H^+ или OH^- .

Буферность почв определяется титрованием, добавлением к почвенным суспензиям растворов кислоты с последующим измерением pH. Если при этом кислотность меняется резко, почва обладает малой буферностью.

Практика сельского хозяйства показывает, что в слабобуферных почвах pH резко меняется при внесении

* Гуминовые кислоты – высокомолекулярные оксикарбоновые ароматические кислоты. Гуминовые кислоты улучшают структуру почв и стимулируют рост растений.

минеральных удобрений. В почвах с хорошими буферными свойствами этого не происходит.

Внесением в почву органических и некоторых минеральных веществ буферные свойства почв можно значительно повысить (например, в кислых почвах – внесением известняка CaCO_3).

Хорошие буферные свойства по отношению к кислотам имеют почвы, богатые органическими веществами (чернозем, луговые, торфяные) и минеральными (суглинистые, глинистые).

4.4. Расчетные задачи

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

Решение. Выбирают уксусную или муравьиную кислоту (т. к. значение $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$, а $\text{pK}_{\text{HCOOH}} = 3,75$ ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Концентрации кислоты и соли равны $C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}}$.

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

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

$$0,74 (V_{\text{кисл}} + 20) = \lg V_{\text{кисл}} \quad V_{\text{кисл}} = 17 \text{ мл} \quad V_{\text{соли}} = 20 - 17 = 3 \text{ мл}$$

2. А. Сколько ацетата натрия нужно растворить в 1 дм^3 (1 л) уксусной кислоты ($C = 0,01$ моль/ дм^3), чтобы получить буферный раствор с pH = 5?

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

Решение:

$$1) \text{pH} = \text{pK}_k - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}, \quad \text{pK}_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,75.$$

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

Подставляя в уравнение $\lg C_{\text{соли}} = \text{pH} - \text{pK}_a + \lg C_{\text{кисл}}$.

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

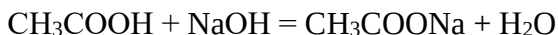
$$C_{\text{соли}} = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

4.5. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение буферного действия, укажите его значение.

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

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

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

4.6. Задачи по буферным растворам

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

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

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

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

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

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

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

8. Во сколько раз изменится $[\text{H}^+]$ в буферном растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,01 М CH_3COONa , если разбавить его в 10 раз? Известно, что $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.

9. Вычислите значение $[\text{H}^+]$ в буферном растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$).

10. Аммиачно-аммонийный буферный раствор имеет $\text{pH} = 9,3$. Определите концентрацию NH_4OH , если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а концентрация NH_4Cl составляет $0,1\text{M}$.

11. Определите pH буферного раствора, содержащего 1 моль муравьиной кислоты и 1 моль формиата натрия, до разбавления и после разбавления в 50 раз, если $\text{p}K_{\text{НСООН}} = 3,75$.

12. Определите pH буферного раствора, приготовленного смешением 20 мл $0,2\text{ M}$ раствора NH_4OH и 50 мл $0,5\text{ M}$ раствора NH_4Cl , если известно, что $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

13. Рассчитайте, сколько и каких реагентов нужно взять для приготовления 20 мл буферного раствора с $\text{pH} = 4,0$.

14. Формиатный буферный раствор имеет $\text{pH} = 3,8$. Определите концентрацию муравьиной кислоты, если концентрация НСООНa равна $0,5\text{M}$, а $K_{\text{НСООН}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

15. Вычислите pH раствора, полученного смешением 50 мл $0,02\text{ M}$ раствора НСООН и 100 мл 1 M раствора НСООНa . $K_{\text{НСООН}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

4.7. Лабораторная работа №2

Приготовление и исследование свойств буферных растворов

Цель работы:

1) приготовить ацетатный буферный раствор и исследовать его свойства;

2) определить буферную емкость раствора.

Реактивы: HCl ($0,1\text{n}$), NaOH ($0,1\text{n}$), CH_3COOH ($0,1\text{n}$), CH_3COONa ($0,1\text{n}$), метилоранж, метиловый красный, фенолфталеин.

Приборы и материалы: бюретки, пипетки (10 мл), мерная колба (1 л), конические колбы (50 мл), стаканы (50 мл).

1. Приготовьте ацетатный буферный раствор и определите pH с помощью комбинированного индикатора и pH-метра. Расчет объема кислоты и соли проведите с использованием зависимостей, рассматриваемых в пункте 4.4.

Добавьте в каждый раствор по 1 мл 0,1 н раствора HCl и определите pH. Объясните, почему значение pH раствора уксусной кислоты отличается от pH ее смеси с ацетатом натрия; приведите уравнения процессов, происходящих в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$. Результаты занесите в таблицу 6.

Таблица 6

Изучение свойств буферных растворов

№ п/п	Состав раствора			Свойства раствора		
	растворенное вещество	объем, мл	С _{эк} , моль- экв/л	исходного		после до- бавления кислоты, pH
				pH _{вычисл.}	pH _{опытн.}	
1	CH ₃ COOH	10	0,1			
2	CH ₃ COOH	5	0,1			
	CH ₃ COONa	5	0,1			
3	HCl		0,1			

Изучите влияние добавления щелочи на pH ацетатного буферного раствора. Сравните влияние добавления 1 мл 0,1 н раствора NaOH на pH ацетатного буферного раствора и раствора уксусной кислоты. Объясните механизм действия буферного раствора в данном случае. Результаты запишите в таблицу, аналогичную предыдущей.

Изучите влияние разбавления на pH буферных растворов на примере ацетатного буферного раствора и раствора HCl, для чего приготовьте два раствора:

а) к 3 мл 0,1 н раствора CH₃COOH добавьте 7 мл 0,1 н раствора CH₃COONa;

б) 10 мл 1 н раствора HCl.

Разбавление выполните следующим образом: отберите 5 мл каждого исследуемого раствора в чистую пробирку, добавьте 5 мл дистиллированной воды, тщательно перемешайте.

Определите pH полученного раствора и проведите следующее разбавление. Сформулируйте вывод о влиянии разбавления на pH сравниваемых систем.

Результаты внесите в таблицу 7.

Таблица 7

Влияние разбавления на pH растворов

Исследуемые растворы	Состав раствора	pH
Ацетатный буферный раствор	Исходная система	
	Первое разбавление	
	Второе разбавление	
1 н раствор HCl	Исходная система	
	Первое разбавление	
	Второе разбавление	

2. Различают буферную емкость по кислоте и по щелочи: первая измеряется числом моль-эквивалентов кислоты, а вторая – числом моль-эквивалентов щелочи, которое нужно добавить к 1 л данного буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу.

А. Определение буферной емкости по кислоте (B_a).

Пользуясь формулой $[H^+] = \frac{K(C_{\text{эк}} V)_{\text{кислоты}}}{(C_{\text{эк}} V)_{\text{соли}}}$,

рассчитайте соотношение объемов растворов уксусной кислоты и ее натриевой соли для приготовления буферного раствора с pH = 4,1. Исходя из найденного соотношения, приготовьте 50 мл буферного раствора и проверьте величину pH.

Отмерьте 10 мл приготовленного буферного раствора и оттитруйте его 0,05 н раствором HCl в присутствии метилоранжа до розовой окраски, что соответствует $pH = 3,1$. Титрование повторите до получения близких результатов. Вычислите буферную емкость:

$$B_a = \frac{(C_{\text{эк}} V)_{\text{кислоты}} 1000}{V_{\text{буф}}}, \frac{\text{моль} - \text{эк}}{\text{л}},$$

где $(C_{\text{эк}})_{\text{кислоты}}$, $V_{\text{кислоты}}$ – молярная концентрация эквивалентов и объем кислоты;

$V_{\text{буф.}}$ – объем буферного раствора, взятого на титрование.

Б. Определение буферной емкости по щелочи ($B_{\text{щ}}$).

$$\text{Пользуясь формулой } [H^+] = \frac{K(C_{\text{эк}} V)_{\text{кислоты}}}{(C_{\text{эк}} V)_{\text{соли}}},$$

рассчитайте соотношение объемов растворов уксусной кислоты и ее натриевой соли для приготовления 50 мл буферного раствора с $pH = 5,3$.

Отмерьте 10 мл приготовленного раствора и оттитруйте 0,05 н раствором щелочи в присутствии метилового красного до лимонно-желтого цвета, что соответствует $pH = 6,3$.

Вычислите буферную емкость по щелочи:

$$B_b = \frac{(C_{\text{эк}} V)_{\text{щелочи}} 1000}{V_{\text{буф}}}, \frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{л}},$$

где $(C_{\text{эк}})_{\text{щелочи}}$, $V_{\text{щелочи}}$ – молярная концентрация эквивалентов и объем щелочи;

$V_{\text{буф.}}$ – объем буферного раствора, взятого на титрование.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

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

Современное применение электрохимии чрезвычайно разнообразно: от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными заболеваниями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли. Электрохимия находит применение для получения горючих топливных веществ, например, водорода, под действием солнечного света с помощью «фотоэлектрохимической» системы, для очистки воды, анализа окружающей среды, для регулирования содержания в мозговых тканях веществ, которые ответственны за возникновение таких заболеваний, как, например, болезнь Паркинсона. Электрохимия – это электроавтомобили, радиоприемники, электронные наручные и уличные часы, портативные магнитофоны. Даже некоторые виды современного оружия приводятся в действие от сигнала электрических батареек.

5.1. Основные термины и понятия электрохимии

Электрический ток – это упорядоченный поток заряженных частиц, которые перемещаются по проводнику. Проводники могут быть двух видов:

1. Проводники I рода (электронные проводники). Их электропроводность определяет направленный поток электронов, это в основном металлы.
2. Проводники II рода (электролитические, ионные) – это растворы или расплавы электролитов. В растворах и расплавах электролитов при приложении напряже-

ния возникает упорядоченное движение ионов к электродам. Катионы (Kt^+) перемещаются к отрицательно заряженному электроду (катоде). Анионы (Ap^-) – к положительно заряженному электроду (аноду).

Протекание электрического тока в цепи происходит под действием электрического напряжения или разности потенциалов, измеряется в вольтах (В).

Сила тока (I) – электрический заряд, проходящий через поперечное сечение проводника в 1 секунду. Основной единицей измерения силы тока в системе СИ является ампер (А).

Электрический заряд (Q) (количество электричества) измеряется в кулонах (Кл).

Кулон – количество электрического заряда, переносимого током силой в 1 ампер за 1 секунду: $Q = I \times t$, $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \times 1 \text{ с}$. При перемещении заряда величиной в 1 кулон между точками с разностью потенциалов в 1 вольт выполняется работа в 1 Джоуль. Разность потенциалов (напряжение) связана с силой электрического тока законом Ома: $U = I \times R$.

Сопротивление (R) – величина, характеризующая противодействие цепи электрическому току. Единицей измерения сопротивления является Ω .

1 Ω – сопротивление проводника, между концами которого при силе тока в 1 ампер возникает напряжение 1 вольт (В): $1 \Omega = 1 \text{ В} \times \text{А}^{-1}$ ($R = U/I$).

Сопротивление проводника прямо пропорционально длине проводника и обратно пропорционально площади его сечения:

$$R = \rho \times l / s,$$

где ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом} \times \text{м}$);

l – длина проводника, м;

s – сечение проводника, м^2 .

Электрическая (общая) проводимость (G) – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Она является величиной, обратной сопротивлению:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \times l} = \frac{m^2}{\text{Ом} \times m \times m} = \frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1} \text{ сим-менс (См)}$$

Общая электрическая проводимость является величиной нестандартной, поэтому чаще используют удельную электрическую проводимость.

Удельная электрическая проводимость κ : $\kappa = 1 / \rho$,

где ρ – удельное электрическое сопротивление, единица измерения

$$\kappa = \frac{1}{\text{Ом} \cdot m} = \frac{\text{См}}{m} = \text{См} \times m^{-1}$$

Физический смысл удельной проводимости заключается в том, что она численно равна силе тока (I), создаваемого ионами, которые содержатся в объеме $1m^3$ при напряжении 1В.

Удельная электрическая проводимость зависит:

- 1) от природы электролита: количество электричества зависит от заряда ионов, чем он выше, тем большее количество электричества переносит ион;
- 2) от концентрации раствора: при увеличении концентрации κ увеличивается до предельного значения, а затем падает;
- 3) от температуры: при повышении температуры скорость движения ионов возрастает, так как уменьшается вязкость раствора и увеличивается степень диссоциации.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ_v) – это проводимость раствора электролита, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на

расстоянии 1м; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между электродами содержалась 1 молярная масса эквивалента вещества $M_{\text{эк}}$ (В).

$$\lambda_v = \alpha \times V,$$

где V – разведение, величина, которая показывает объем раствора (м^3), в котором растворена одна молярная масса эквивалентов вещества.

$$V = \frac{10^{-3}}{C_{\text{эк}}} = \frac{M^3}{\text{моль}}$$

Тогда:
$$\lambda_v = \alpha \times V = \alpha \times \frac{10^{-3}}{C_{\text{эк}}}$$

Эквивалентная электрическая проводимость зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации (α).

Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении (λ_∞).

При очень сильном (бесконечном) разбавлении степень электрической диссоциации у слабых электролитов равна единице. В этих условиях эквивалентная электрическая проводимость принимает максимальное значение, ее называют эквивалентной проводимостью при бесконечном разбавлении (λ_∞).

Эта величина зависит только от природы ионов и температуры. Если измерения проводить при $t = t_{\text{max}}$, то можно устранить влияние температуры.

В 1879 г. Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш установил закон:

$$\lambda_\infty = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$$

Эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении равна сумме эквивалентных электрических проводимостей ионов: катионов $\lambda_{\text{к}}$ и анионов $\lambda_{\text{а}}$. $\lambda_{\text{к}}$ и $\lambda_{\text{а}}$ называют также **подвижностями ионов**. Для многих ионов подвижности определены.

Например, для слабого электролита уксусной кислоты:

$$\begin{aligned}\text{CH}_3\text{COOH} &\leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \\ \lambda_\infty (\text{CH}_3\text{COOH}) &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \\ \lambda_{\text{H}^+} &= 315 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 35 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \\ \lambda_\infty (\text{CH}_3 \text{COOH}) &= 315+35= 350 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}\end{aligned}$$

При бесконечном разбавлении $\lambda_v = \lambda_\infty \alpha$.

Это соотношение используют для расчета степени электрической диссоциации по электропроводности.

5.2. Электроды и гальванические элементы

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

Ионно-металлические электроды

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

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

Этому равновесию соответствует равновесный потенциал ионно-металлического электрода $\varphi(\text{Me})$, величина которого зависит от свойств металла $\varphi^\circ(\text{Me})$, молярной концентрации его ионов в растворе и температуры (T , К). Эта зависимость выражается уравнением Нернста и при $T = 298\text{K}$ имеет вид:

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

где $\varphi^\circ(\text{Me})$ – стандартный потенциал ионно-металлического электрода в растворе с концентрацией катионов металла (Me^{2+}), равной 1 моль/л и $T=298\text{K}$, $\varphi^\circ(\text{Me})$ характеризует окислительно-восстановительные свойства металла;

Z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Газовые электроды

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

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

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

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

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

Величина потенциала водородного электрода $\varphi(\text{H}_2)$ зависит от рН раствора и при $T = 298\text{K}$ $\varphi(\text{H}_2) = -0,059 \text{ рН}$.

Кислородный электрод – это металл, соприкасающийся с ним электролит с определенным pH и газообразный кислород, омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз **Pt, O₂ | раствор** в зависимости от pH устанавливается равновесие:

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

Схема кислородного электрода: **Pt, O₂ | H⁺**.

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

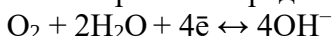


Схема кислородного электрода: **Pt, O₂ | OH⁻**.

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

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

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



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

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

Процессы, протекающие в гальваническом элементе, записываются следующим образом:

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

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

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

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

$$W_{\text{э}} = z \times F E_{\text{Г.Э.}},$$

где F – число Фарадея, $F=96500$ Кл;

z – число электронов;

$E_{\text{Г.Э.}}$ – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС), В.

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

$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

где $\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{а}}$ – равновесные потенциалы катода и анода гальванического элемента, В.

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

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

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

$$\text{Так как } W_3 = W_{\text{х.р.}}, \text{ то } E_{\text{Г.Э.}} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{zF}.$$

Термодинамическое условие работы гальванического элемента:

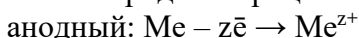
$$E_{\text{Г.Э.}} > 0 \text{ или } \varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$$

Концентрационный гальванический элемент (ГЭ)

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



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



$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_{\text{р}}(\text{Me}) = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{к}}(\text{Me}^{Z+})}{C_{\text{а}}(\text{Me}^{Z+})}.$$

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

5.3. Электрохимическая коррозия

Методы защиты металлов от коррозии

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

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

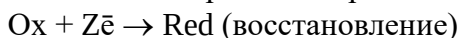
А. Анодного – переход металла с анодных участков поверхности в раствор в виде ионов:



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

$$\varphi_A = \varphi^\circ (Me)$$

Б. Катодного – связывание электронов, образующихся в анодном процессе, каким-либо веществом – окислителем (Ох), находящимся в среде электролит:



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

$$\varphi_k = \varphi(Ox)$$

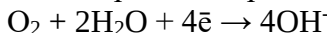
Механизм коррозии

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

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

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

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



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

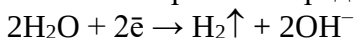
Схема коррозионного ГЭ: $\text{Me} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{pH}, \text{Ox} : \text{O}_2 \mid \text{Me}$.

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

Катодный процесс описывается уравнениями:

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

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



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

Схема коррозионного ГЭ:



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

В присутствии кислорода возможны следующие виды коррозии:

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

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

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

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

Основные методы защиты металлов от коррозии

Полностью предотвратить процессы коррозии металлов невозможно, однако существует ряд способов их защиты. Одним из основных является нанесение защитных покрытий, которые делятся на неметаллические неорганические (оксидные, фосфатные, хроматные), неметаллические органические (лакокрасочные и полимерные) и металлические. Неметаллические покрытия защищают металлы от коррозии, изолируя их от контакта с внешней средой. Металлические покрытия по характеру защитного действия делятся на анодные и катодные.

Анодным называется покрытие, стандартный потенциал которого меньше, чем у защищаемого металла. При нарушении слоя анодного покрытия возникают коррозионные гальванические элементы, в которых металл покрытия играет роль анода и разрушается, а на защищаемом металле – катоде восстанавливается окислитель. Например, покрытие железа цинком (оцинкованное железо).

Катодным называется покрытие, стандартный потенциал которого больше, чем у защищаемого металла. При нарушении катодного покрытия образуется ГЭ, в котором металлическое покрытие будет катодом, а защищаемый металл – анодом. При разрушении слоя катодного покрытия разрушается изделие. Например, покрытие железа оловом (белая жемчужина).

5.4. Вопросы для самоконтроля

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

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

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

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

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

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

5.5. Задачи

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

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

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

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

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

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

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

8. Имеется Ni - Co гальванический элемент, концентрация электролита Co^{2+} равна 1М. Рассчитайте концентрацию Ni^{2+} в условиях, когда потенциал никеля равен нормальному электродному потенциалу кобальта.

($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}$, $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$).

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

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

11. Рассчитайте концентрацию раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, если ЭДС Ni - Co гальванического элемента равна 0. Концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ составляет 0,1М.

($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$, $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}$).

12. При работе гальванического элемента на электродах протекают процессы: $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow$

Pb⁰. Составьте схему гальванического элемента и рассчитайте ЭДС, если $[Zn^{2+}] = 0,05M$, а $[Pb^{2+}] = 0,01M$.

($E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763V$, $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$).

13. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г Pb(NO₃)₂, ($E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$).

14. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, погруженного в 120 мл раствора, содержащего 0,1 г AlCl₃; ($E^0_{Al^{3+}/Al} = -1,66V$).

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

16. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и медного электродов, если $[CuSO_4] = 0,001M$. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

17. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах гальванического элемента: Pb|0,001M Pb(NO₃)₂||1M Pb(NO₃)₂|Pb; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$. Рассчитайте ЭДС.

18. Вычислите потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,2г ZnSO₄. ($E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763V$).

19. Вычислите ЭДС медно-таллиевого гальванического элемента в стандартных условиях, если. $E^0_{Tl^+/Tl} = -0,005V$, $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$.

20. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,05M раствор NiSO₄, и медным электродом, погруженным в 0,02M раствор CuSO₄. ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$, $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23V$).

21. Вычислите потенциал магниевое электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,16г MgSO₄; $E^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2,38V$.

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

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

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

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

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

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

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

29. Вычислите электродный потенциал меди, погруженной в раствор $CuSO_4$ с концентрацией $[Cu^{2+}] =$

0,01M; ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$).

30. Вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором $[\text{Zn}^{2+}] = 1\text{М}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1\text{М}$; ($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$, $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$).

31. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, составленного из железной и свинцовой пластинок, опущенных в 0,1M растворы их азотно-кислотных солей. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$, $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13\text{В}$.

32. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного и кобальтового электродов, если $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{М}$, а $[\text{Co}^{2+}] = 0,001\text{М}$.

($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277\text{В}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{В}$).

5.6. Лабораторная работа №3

Исследование коррозии металлов и способов защиты металлов от коррозии

Цель работы: исследовать коррозию металлов и ознакомиться со способами защиты металлов от коррозии.

Реактивы: CuSO_4 (0,01M), NaCl (1M), H_2SO_4 (3M и 2н), HCl (2н), HNO_3 (конц.), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, фенолфталеин, уротропин.

Приборы и материалы: пробирки, стальные пластины, железный гвоздь, пластины оцинкованного и луженого железа, гранулы цинка, медная и алюминиевая проволока.

Опыт 1. Коррозия при контакте двух металлов

Налейте в пробирку 15 капель 2М раствора H_2SO_4 и опустите гранулу цинка. Наблюдайте выделение пузырьков газа и составьте уравнение реакции его образования. Опустите в раствор кислоты, не касаясь цинка, медную проволоку. Убедитесь, выделяется ли на ней газ. Коснитесь медной проволокой гранулы цинка и обратите внимание, на каком металле стали выделяться пузырьки газа. Объясните наблюдаемые явления. Составьте схему гальванической цепи, образующейся при контакте цинка с медью, и схемы электродных процессов.

Опыт 2. Обнаружение анодных и катодных участков

Зачистите наждачной бумагой и обезжирьте спиртом примерно 1/3 стальной пластинки длиной 10-15см. Нанесите на очищенную часть пластины 3 капли раствора ферроксииндикатора, содержащего NaCl , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и фенолфталеин. Через некоторое время наблюдайте изменение окраски в центре капли и по ее краям. Отметьте цвет окраски и поясните, какие составные части ферроксииндикатора способны вызвать подобное окрашивание.

Составьте схему гальванической цепи микрогальванического (коррозийного) элемента и схемы электродных процессов, принимая анодом - железо, катодом - его карбид Fe_3C , а электролитом - $(\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)$.

Опыт 3. Коррозия оцинкованного и луженого железа

Нанесите на поверхности оцинкованной и луженой пластинок по глубокой царапине. Поместите на поврежденный участок каждой пластинки по 3 капли раствора, содержащего H_2SO_4 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Через некоторое время наблюдайте выделение пузырьков газа и появление синего

окрашивания на луженой пластинке и желтого на оцинкованной.

Составьте схемы гальванических элементов Fe-Zn и Fe-Sn, погруженных в раствор H_2SO_4 . Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде, а также суммарные уравнения этих процессов. Составьте уравнения реакций взаимодействия солей цинка и железа с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт 4. Влияние ионов - активаторов на коррозию алюминия

В две пробирки опустите по кусочку алюминиевой проволоки, прилейте по 10 капель 1н раствора CuSO_4 и 5 капель 2н раствора H_2SO_4 . В одну из пробирок добавьте 5 капель 1н раствора NaCl . Через некоторое время наблюдайте образование красного налета на алюминиевой проволоке. В какой пробирке этот процесс идет активнее и почему? Составьте уравнение реакции взаимодействия алюминия с сульфатом меди (II).

Объясните выделение пузырьков газа в пробирке с NaCl . Составьте схему гальванического элемента, состоящего из двух электродов Al и Cu в среде H_2SO_4 , схемы электродных процессов и суммарное уравнение.

Опыт 5. Защита металлов от коррозии

А. Оксидирование термическим путем

Зачистите наждачной бумагой стальную пластинку длиной 10-15см и конец её закрепите в лапке штатива. Под другой конец пластинки поставьте спиртовку и нагревайте пластинку до появления цветов «побежалости» (синезеленого окрашивания) на расстоянии 5-6см от края. Прекратите нагревание, дайте пластинке остыть и нанесите на прокаленную и непрокаленную части её на расстоянии 1см друг от друга по 3 капли 1 н раствора CuSO_4 . Отметьте

скорость появления медных пятен и сделайте вывод о защитном действии оксидных пленок.

Составьте уравнения реакций образования Fe_2O_3 и вытеснения меди из раствора CuSO_4 .

Б. Пассивирование железа

Зачистите наждачной бумагой железный гвоздь и опустите его в пробирку с 1 мл 2н раствора H_2SO_4 . Наблюдайте интенсивное выделение пузырьков газа. Налейте в другую пробирку 1 мл концентрированной HNO_3 и перенесите в неё железный гвоздь из первой пробирки.

Через 2-3 минуты перенесите гвоздь из второй пробирки в первую, предварительно промыв его дистиллированной водой. Изменилась ли интенсивность выделения пузырьков газа? Дайте пояснение.

В. Защитное действие ингибиторов

Налейте в две пробирки по 7 капель 2н раствора HCl , опустите в каждую пробирку по грануле цинка. Когда выделение пузырьков газа станет довольно интенсивным, добавьте в одну из пробирок несколько кристалликов уротропина. Объясните происходящие изменения.

6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

6.1. Основные понятия

Вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсированностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин «поверхностная энергия» обычно используется применительно к границе раздела фаз газ - твердое тело. Для границы раздела жидкость – жидкость, жидкость –

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

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

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

По природе сил взаимодействия адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию физическую и химическую. Физическая адсорбция вызывается силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Теплота физической адсорбции составляет 8,3–25,1 КДж/моль. Процесс физической адсорбции протекает быстро, так как не требует активации молекул.

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

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

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

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

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

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

C – концентрация раствора, моль/л;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где Γ – величина адсорбции, моль/кг;

$\Gamma_{\max}$ – величина предельной адсорбции, моль/кг;

C – концентрация раствора, моль/кг;

B – константа равновесия адсорбции.

Величина константы B зависит от природы адсорбента и адсорбтива. При низких концентрациях адсорбция растёт линейно с увеличением концентрации. При высоких концентрациях ($C \gg B$) значением B в знаменателе можно

пренебречь, тогда $\Gamma = \Gamma_{\max}$. Это означает, что с увеличением концентрации адсорбция достигает предельного значения ($\Gamma_{\max}$).

Адсорбционные явления широко распространены в природе. Горные породы и почвы являются адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Легочная ткань подобна адсорбенту носителю, на котором удерживается гемоглобин крови, обеспечивающий перенос кислорода в организме. Многие функции биологических мембран живой клетки связаны со свойствами их поверхности. Общая площадь биологических мембран в организме человека достигает тысяч квадратных метров.

6.2. Вопросы для самоконтроля

1. Особенность поведения веществ на границе раздела фаз.
2. Что такое адсорбция? Виды адсорбции. Факторы, влияющие на процессы адсорбции.
3. Уравнение Гиббса, его анализ.
4. Изотерма адсорбции, типы изотерм адсорбции.
5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), особенности строения молекул.
6. Примеры применения ПАВ.
7. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Области применения адсорбции.
8. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах.
9. Графическое изображение изотермы адсорбции Фрейндлиха и определение её констант.
10. Понятие об ионообменной адсорбции.
11. Адсорбционная способность почв, значение.
12. Значение сорбционных процессов в биологических системах.

6.3. Лабораторная работа №4

Определение количества уксусной кислоты, адсорбированное почвой

Цель работы: Определить количество уксусной кислоты, адсорбированное почвой.

Реактивы: NaOH или KOH (0,1н), CH_3COOH (1М).

Приборы и материалы: пипетки, бюретки, весы технические, образцы почвы.

1. В четыре колбочки налейте по 100 мл раствора уксусной кислоты различной концентрации: 0,025 н; 0,05 н; 0,1 н; 0,2 н и добавьте по 100 г почвы.

Колбочки с растворами и почвой встряхивайте в течение 20-30 минут для установления адсорбционного равновесия.

2. В это время определите точную концентрацию исходных растворов уксусной кислоты. Для этого пипеткой отберите по 25 мл каждого из исходных растворов и оттитруйте 0,1 н раствором щелочи, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Рассчитайте молярные концентрации эквивалентов исходных растворов $C_{\text{эк}}$ и титр растворов (Т).

3. После установления адсорбционного равновесия растворы отфильтруйте отдельно из каждой колбы, причем первые небольшие порции фильтрата отбросьте. В фильтрате определите титрованием равновесную концентрацию уксусной кислоты. Результаты титрования запишите в таблицу 10.

Таблица 10

Результаты титрования

Концентрация CH_3COOH , н	Кол-во мл 0,1 н щелочи, израсходованной на титрование 25 мл раствора	V_1 - V_2
--	--	------------------

	CH ₃ COOH, мл								
	исходного раствора				равновесного раствора				
	V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср}	V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср}	
0,025									
0,05									
0,1									
0,2									

Количество уксусной кислоты, адсорбированное почвой, выражается числом моль-эквивалентов кислоты, приходящихся на 100 г почвы, и определяется по уравнению:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)BC_{\text{эК}}100}{V_{\text{к}}},$$

где X – количество моль-эквивалентов уксусной кислоты, адсорбированное 100 г почвы;

$(V_1 - V_2)$ – количество 0,1 н щелочи, эквивалентное количеству уксусной кислоты, адсорбированному из 20 мл раствора, мл;

V_k – объем раствора кислоты, взятой для титрования;

V – объем раствора кислоты, взятой для адсорбции;

m – масса почвы;

$C_{\text{эк}}$ – молярная концентрация эквивалентов кислоты;

100 – масса почвы, на которую производится расчет адсорбированного количества кислоты, г.

Подставляя численные значения величин в уравнение, получаем:

$$X = 5 (V_1 - V_2).$$

Равновесная концентрация уксусной кислоты выражается числом моль-эквивалентов на 1 л раствора и определяется по уравнению

$$C_{\text{эк}} = \frac{T_2 C_{\text{эк}} 1000}{V_k},$$

где V_k – объем кислоты; при $V_k = 20$ мл, $C_{\text{эк}} = 0,1$ н, $C = 5 T_2$.

Данные опыта занесите в таблицу 11.

Таблица 11

Обработка экспериментальных данных

Концентрация кислоты, н	X	C	lgX	lgC
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

По опытным данным постройте изотерму адсорбции в координатах $X=f(C)$ и в логарифмической форме. Определите постоянные в уравнении Фрейндлиха и рассчитайте X аналогично предыдущей работе.

7. ХРОМАТОГРАФИЯ

7.1. Основные положения

На способности избирательного и последовательно-го поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается *хроматография* – метод разделения и анализа многокомпонентных смесей. Впервые этот метод был применен ботаником М. С. Цветом (1903 г.) для разделения зеленого вещества растений хлорофилла на составные части.

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

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

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

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

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

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

В вытеснительном варианте хроматографии в колонку после подачи разделяемой смеси вводят специальное вещество (вытеснитель), которое адсорбируется лучше любого из компонентов смеси. Разделяемые вещества при этом образуют отдельные зоны.

Молекулярно-адсорбционная хроматография

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

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

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

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

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

Распределительная хроматография

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

$$K = \frac{C_{п.ф.}}{C_{н.ф.}},$$

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

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

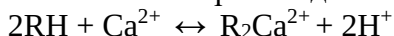
Ионообменная хроматография

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

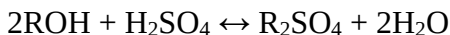
Сорбенты, применяемые в ионообменной хроматографии, называют ионитами. Иониты – полимерные вещества, содержащие ионогенные группы, способные к обмену ионов при контакте с растворами электролитов. Большинство ионитов – твердые нерастворимые полиэлектролиты аморфной или кристаллической структуры. Их основу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

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

Катионы обычно содержат в своих молекулах группы: $-\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$; аниониты: $(-\text{NH}_2)$, $(=\text{NH})$. Ионообменный процесс на катионите происходит по схеме:



Ионообменный процесс на анионите протекает по схеме:



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

Ионообменная хроматография широко применяется для умягчения и обессоливания воды, очистки сточных вод, крови и лимфы, сахарных сиропов, очистки и разделения витаминов, аминокислот, нуклеиновых кислот, белков, для получения не свертывающейся крови, удаления кальция из молока в производстве детского питания, понижения кислотности вина и удаления из него превышающих

нормы катионов меди, железа, кальция.

Осадочная хроматография

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

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

7.2. Вопросы для самоконтроля

1. Сущность методов хроматографии, их классификация.
2. Молекулярно–адсорбционная хроматография.
3. Сущность распределительной хроматографии.
4. Ионообменная хроматография.
5. Понятие о катионах.
6. Сущность осадительной хроматографии.
7. Методика разделения смеси ионов.
8. Жесткость воды, её устранение ионообменной хроматографией.
9. Практическое значение хроматографии.

7.3. Лабораторная работа №5. Адсорбционная хроматография

Цель: исследовать хроматографическое разделение ионов методом адсорбционной хроматографии.

Реактивы: растворы FeCl_3 (0,1н), CuCl_2 (0,1н), CoCl_2 (0,1н), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,1н).

Приборы и материалы: хроматографические колонки, фарфоровые ванночки, пипетки, красители метил-виолет и эозин, бумажные фильтры.

Опыт 1. Приготовление индивидуальных хроматограмм

Приготовьте упрощенную хроматографическую колонку. Для этого возьмите стеклянную трубку диаметром 0,5 см и длиной 8-9 см и один конец ее закройте небольшим ватным тампоном. При помощи узкой ложечки насыпьте в трубку оксид алюминия слоем 1,5-2 см, поставьте на фильтрованную бумагу и прилейте в неё пипеткой несколько капель дистиллированной воды. Далее, переставляя трубку по поверхности бумаги, «вытяните» из неё всю воду. После увлажнения адсорбента хроматографическая колонка к работе готова. Аналогично приготовьте ещё 4 хроматографические колонки.

Для получения индивидуальных хроматограмм прилейте в первую колонку 5 капель 0,1 н раствора FeCl_3 , во вторую 5 капель 0,1 н раствора CuCl_2 , в третью – 5 капель 0,1 н раствора CoCl_2 . Пропустите эти растворы через слой адсорбента, используя для удаления растворителя фильтровальную бумагу.

Для проявления хроматограмм прилейте в каждую колонку по 3 капли раствора «проявителя» – 0,1 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и также пропустите его через слой адсорбента.

После этого в колонке проявляется хорошо окрашенные слои образовавшихся комплексных соединений: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Напишите уравнения реакций образования этих соединений и отметьте цвет полученных хроматограмм.

Опыт 2. Получение хроматограммы смеси ионов

Для получения хроматограммы смеси ионов внесите в чистую хроматографическую колонку 5 капель раствора, содержащего ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Пропустите через адсорбент. После пропускания всего раствора через колонку добавьте в неё 5 капель «проявителя» 0,1 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обратите внимание на вид полученной хроматограммы и расположите ионы в порядке возрастания их адсорбционной способности.

Опыт 3. Бумажная хроматография (разделение смеси органических красителей)

В фарфоровой ванночке приготовьте смесь из трех капель эозина и трех капель метилвиолета. Смесь перемешать и пипеткой перенесите одну каплю на фильтровальную бумагу. В центр полученного пятна внесите каплю воды. Наблюдайте появление зон различной окраски. Зарисуйте, сделайте выводы.

II. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

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

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

$$D = 1/a,$$

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

a – диаметр частицы.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

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

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

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

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

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

а второй препятствует соприкосновению частиц и их слипанию.

Однако, являясь высокодисперсными гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, они обладают избытком поверхностной энергии, что объясняет их термодинамическую неустойчивость. Коллоидные системы прозрачны, рассеивают свет (опалесцируют).

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

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

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

Таблица 12

Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Группы	$a, \text{ м}$	$D = 1/a, (\text{м}^{-1})$	Характеристика
Молекулярно - дисперсные, истинные растворы	10^{-9}	10^9	Проходят через все бумажные фильтры. Не видны даже в самый сильный микроскоп
Коллоидные системы (туман, молоко, растворы серы, серебра)	$10^{-7} - 10^{-9}$	$10^7 - 10^9$	Частицы проходят только через самые тонкие фильтры, задерживаются микрофильтрами. Видны в ультрамикроскоп
Грубодисперсные системы Суспензии (глина в воде) Эмульсии (масло в воде)	$>10^{-7}$	10^7	Не проходят через бумажный фильтр. Быстро оседают. Видимы в микроскоп

По *агрегатному состоянию* дисперсной фазы и дисперсионной среды можно выделить следующие типы дисперсных систем (табл.13).

Таблица 13

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

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

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

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

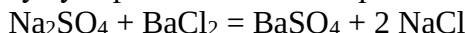
2)связанодисперсные – системы, в которых одна из фаз закреплена и не может перемещаться свободно (гели, студни, пены).

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

2. СТРОЕНИЕ ЛЕОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

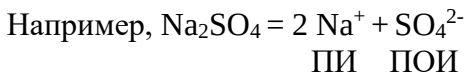
Коллоидные системы, в которых дисперсной фазой является нерастворимое вещество, а дисперсионной средой жидкость называют золями. Структурной единицей дисперсной фазы является мицелла, частица, состав которой зависит от условий получения золя.

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



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

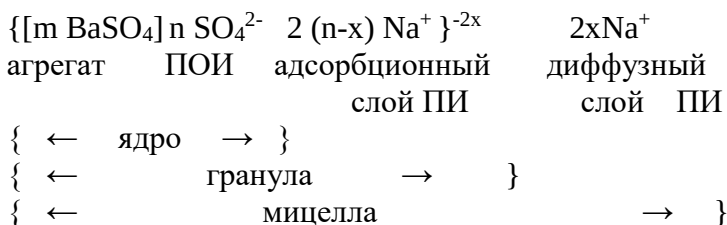
Написав уравнение диссоциации вещества, взятого в избытке, определяют природу **потенциалопределяющих ионов** (ПОИ), которые адсорбируются непосредственно на зародыше согласно правилу Пескова – Фаянса: на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную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



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

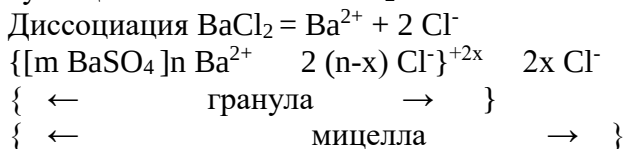
Ядро с адсорбционным слоем противоионов составляет гранулу мицеллы или коллоидную частицу. Гранула имеет заряд, знак которого определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, в данном случае его обозначают $2x^-$.

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



Как следует из строения мицеллы BaSO_4 , на поверхности кристалла BaSO_4 образовался двойной электрический слой (ДЭС). Потенциалоопределяющие ионы адсорбционного слоя ($n \text{ SO}_4^{2-}$) образуют первый слой двойного электрического слоя, а все противоионы – его второй слой, ионы которого делятся на плотный адсорбционный слой $2 (n-x) \text{ Na}^+$ и подвижный диффузный слой ($2x \text{ Na}^+$).

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



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

3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ИЛИ СИСТЕМ

Основными способами получения дисперсных систем являются диспергирование и конденсация.

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

Механическое диспергирование включает дробление веществ до частиц коллоидных размеров.

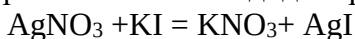
Физико-химическое диспергирование (пептизация) – это процесс превращения в коллоидную систему свежеприготовленного осадка с частицами коллоидной степени дисперсности. В этом случае не изменяется степень дисперсности частиц, а происходит только их разъединение. Метод основан на действии электролитов -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

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

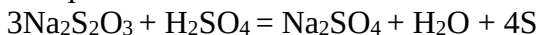
К методам физической конденсации относят метод конденсации испаряющегося вещества при понижении температуры и метод замены растворителя. Последний метод основан на том, что растворитель в истинном растворе заменяется на другой, в котором это вещество не растворяется.

К методам химической конденсации относятся процессы получения золей в ходе химических реакций различных типов: окисления- восстановления, гидролиза, обмена, разложения.

Например, образование золя йодида серебра:



или золя серы:



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

Коллоидные системы, полученные методом химической конденсации, содержат примеси молекул и ионов электролитов. Для их очистки используют способность мелкопористых пленок (мембран) задерживать частицы дисперсной фазы. Метод основан на разнице размеров частиц и скорости диффузии истинно и коллоидно растворенных веществ через полупроницаемые перегородки и называется *диализом*. Прибор для очистки зольей называется диализатором. В качестве полупроницаемых мембран используют пергамент, пленки из нитро- и ацетилцеллюлозы, коллодия и целлофана. Скорость диализа мала, но ее можно значительно увеличивать действием электрического тока на ионы растворенной примеси. Такой метод очистки называют *электродиализом*.

Используя мелкопористые материалы, коллоидные системы можно концентрировать, «продавливая» их через ультрафильтры (полимерные пленки с размером пор 10^{-6} - 10^{-5} см). Этот метод называется *ультрафильтрацией*.

4. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. ПОТЕНЦИАЛЫ ДЭС

Независимо от механизма образования ДЭС непрерывным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое потенциалобразующих ионов. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго слоя из ионов противоположного знака. Образование

двойного слоя ионов приводит к появлению электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы первого слоя, фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней поверхностный или *ϕ - потенциал*. Знак ϕ -потенциала совпадает со знаком заряда ПОИ. Величина ϕ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц. Прямых методов его измерения не имеется.

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

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

5. МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

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

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

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

Величина ζ - потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц **уравнением Гельмгольца – Смолуховского**:

$$\zeta = K \pi \eta V / \varepsilon X,$$

где K – коэффициент, зависящий от формы частиц;

η – вязкость среды;

V - линейная скорость перемещения частиц;

ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

X - напряженность поля.

Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину ζ - потенциала.

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

6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

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

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

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

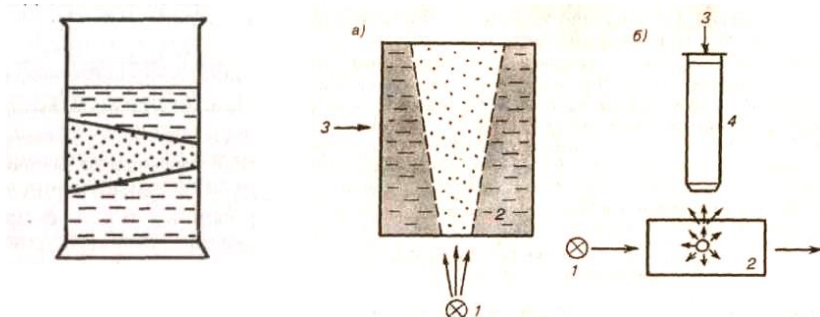


Рис. 8. Конус Тиндаля

Для интенсивности рассеянного света Релеем была выведена зависимость:

$$I_p = 24\pi^3 I_o \times [(n_1^2 - n_2^2) v V^2 / (n_1^2 + 2n_2^2) \lambda^4],$$

где I_p – интенсивность рассеянного света;

I_o – интенсивность падающего света;

n_1 и n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

v – концентрация;

V – объем одной частицы;

λ – длина световой волны.

Из уравнения видно, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматичен, то при боковом освещении золи имеют синеватую окраску, а в проходящем – красную.

На интенсивности рассеяния лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего цвета для светомаскировки и красного для сигналов опасности. Красный свет виден на большом расстоянии из-за малого светорассеяния. По этой причине противотуманные фары имеют оранжевую окраску.

7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Н.П. Песков ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной*. Седиментационная устойчивость позволяет сохранять равномерное распределение частиц в объеме. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность сохранять во времени степень дисперсности. Причиной этого типа устойчивости является наличие одинакового заряда коллоидных частиц.

Вопросы устойчивости дисперсных систем занимают важное место в коллоидной химии. Обладая большой суммарной площадью поверхности раздела фаз, дисперсные системы имеют избыток свободной поверхностной энергии

$$G = \sigma S,$$

где σ – поверхностное натяжение;

S – суммарная площадь поверхности раздела фаз.

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

нием осадка труднорастворимого вещества, называют **коагуляцией**.

Коагуляция протекает самопроизвольно, т.к. ведет к уменьшению суммарной поверхности и, следовательно, снижению поверхностной энергии. Факторами, вызывающими коагуляцию, могут быть: изменение температуры, действие света, различных излучений, механическое воздействие. Однако наиболее важным фактором является действие электролитов. Электролиты, добавленные к золям, быстро и резко влияют на величину φ и ζ – потенциалов, вызывая сжатие ДЭС.

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

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

Его рассчитывают:

$$C_k = (C_{эк} \times V) \text{ электролита} / (V \text{ золя} + V \text{ электролита}) \quad (\text{моль/л}),$$

где $C_{эк}$ – молярная концентрация эквивалентов электролита;

V золя - объем золя (л);

V электролита – объем электролита (л).

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

$$V_k = 1 / C_k \quad (\text{л/моль})$$

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

Отношение порогов коагуляции для ионов разных зарядов было найдено теоретически Б.В.Дерягиным и Л.Д.

Ландау, и названо *законом шестой степени*. Согласно закону Дерягина- Ландау соотношение порогов коагуляции одно-, двух - и трехзарядных ионов имеет вид:

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

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

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

8. ЗНАЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидные системы широко распространены в природе. Пыль, туман, табачный дым, золи металлов, их сульфидов и солей являются важнейшей составной частью животных и растительных организмов, например, белки, кровь, лимфа, углеводы находятся в коллоидном состоянии. Коллоидные системы занимают важное место в различных областях промышленности. Пищевая, текстильная, резиновая, кожевенная, лакокрасочная, мыловаренная, производство пластических масс, строительных материалов - все это связано с коллоидными системами. Из продуктов питания - это соки, мороженое, майонез, маргарин, бульоны, сливки и др.

Основной составной частью почвы, влияющей на ее плодородие, являются почвенные коллоиды минеральные, органические и органоминеральные. Для борьбы с вредителями культурных растений широко используются суспензии и эмульсии различных веществ и аэрозоли – коллоидные системы с газообразной дисперсной средой.

9. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?
2. Какие процессы характерны для дисперсных систем?
3. Как связана дисперсность с размером частиц?
4. Что такое удельная поверхность и как она меняется с увеличением дисперсности?
5. Чем объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем?
6. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?
7. Может ли существовать слой этилового спирта в водной среде?
8. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?
9. Какими методами получают коллоидные системы?
10. Какими методами коллоидные системы очищают от примесей электролитов?
11. Каково строение мицеллы, как ведет себя мицелла в электрическом поле?
12. Что такое коагуляция и какие факторы ее вызывают?
13. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием, и как коагулирующая способность связана с зарядом иона?
14. Как изменяются поверхностные и электрокинетические потенциалы при концентрационной и нейтрализационной коагуляции?
15. Какое состояние золя называют изoeлектрическим?

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

17. В чем заключается практическое значение коагуляции?

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

19. Поясните, возможно ли самопроизвольное диспергирование частиц до коллоидных размеров.

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

10.Лабораторная работа №6

Получение и свойства коллоидных растворов.

Цель: 1) получить золи различными способами; 2) исследовать коагуляцию зольей действием электролитов.

Реактивы: FeCl_3 (2 и 5%), KMnO_4 (1,5%), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1%), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1,5%), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2%), K_2SO_4 (1,5%), BaCl_2 (1н), спиртовой раствор йода Na_2SO_4 (0,005н), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,0003н), CH_3COONa (2н), раствор желатина (0,5%).

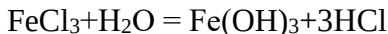
Приборы и материалы: пробирки, термостойкий стакан (200-500 мл), технические весы, электроплитка, фильтры.

Опыт 1. Получение золя гидроксида железа (III) по реакции гидролиза

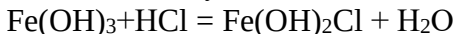
Нагрейте до кипения 5 мл дистиллированной воды в пробирке, добавьте в кипящую воду 10-15 капель 2%-го раствора FeCl_3 , прокипятите полученный раствор. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора, приготовленного с использованием холодной воды.

В растворе FeCl_3 протекает гидролиз, усиливающийся с повышением температуры. При нагревании рас-

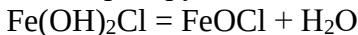
твора до кипения гидролиз протекает до конца с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Таким образом, при нагревании раствора следует ожидать выпадение осадка. Однако этого не происходит. Образующийся гидроксид взаимодействует с соляной кислотой и превращается в основную соль:



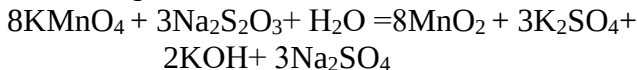
Основная соль дегидратируется:



Образовавшийся оксохлорид диссоциирует на ионы, которые адсорбируются на ядре коллоидной частицы. Напишите схему строения мицеллы золя гидроксида железа (III).

Опыт 2. Получение золя оксида марганца (IV)

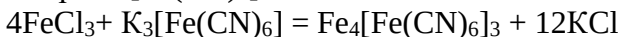
К 1 мл 1,5% -го раствора KMnO_4 в пробирке добавьте 10 мл воды. По каплям прилейте 0,5 мл 1%-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция:



В результате реакции следует ожидать выпадение осадка, однако этого не происходит. Объясните наблюдаемое явление, напишите формулу мицеллы в избытке одного, а затем другого реагента.

Опыт 3. Получение золя берлинской лазури пептизацией

Приготовьте осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ из 5%-го раствора FeCl_3 и раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

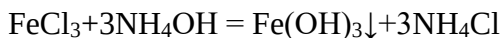


Полученный осадок перенесите на фильтр и промойте водой, наблюдайте цвет промывных вод. обрабо-

тайте осадок 2-3 мл 2%-го раствора щавелевой кислоты, используя при этом стеклянную палочку для перемешивания. Отметьте цвет и прозрачность промывных вод в этом случае. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 4. Получение золя гидроксида железа (III) пептизацией осадка

К 5 мл 2%-го раствора FeCl_3 добавьте NH_4OH до получения осадка:



Полученный осадок отфильтруйте и промойте водой на фильтре, опишите цвет промывных вод. Осадок обрабатывайте горячим 5%-м раствором FeCl_3 . Объясните наблюдаемое явление, напишите формулу мицеллы.

Опыт 5. Определение знака заряда коллоидных частиц

Приготовленный в опыте 1 коллоидный раствор FeCl_3 налейте в мешочек из пергаменты, подвесьте его на стеклянной палочке и опустите в стакан с дистиллированной водой. Подберите реагент для определения наличия золя в стакане. Добавьте в коллоидный раствор несколько капель 1%-го раствора NaCl и через 20 минут определите наличие ионов хлора в стакане. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнения соответствующих реакций.

Целлюлозные стенки капилляров заряжены отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. В зависимости от знака заряда коллоидных частиц они будут либо адсорбироваться на стенках капилляров бумаги, либо оставаться в пропитывающей бумагу воде.

Таким образом, капля окрашенного золя, в зависимости от знака заряда его частиц, будет либо окрашенным в центре и бесцветным по краям пятном, либо даст равномерно окрашенное пятно. Предскажите вид пятен от ка-

пель золей, полученных в вашей работе. Проверьте ваши выводы опытным путем.

Опыт 6. Изучение коагуляции золей различными электролитами

Приготовьте золь гидроксида железа (III). Для этого отмерьте цилиндром 200 мл дистиллированной воды, перелейте ее в колбу и нагрейте до кипения. В кипящую воду добавьте 10-15 капель насыщенного раствора хлорида железа (III). Охладите полученный золь.

Отмерьте в три конические колбы по 25 мл полученного золя.

Заполните 3 бюретки растворами электролитов: первую – 2н раствором CH_3COONa , вторую – 0,005н раствором Na_2SO_4 , третью – 0,0003н раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В каждую из колб по каплям при энергичном перемешивании добавляйте из бюретки электролиты до появления признаков явной коагуляции (слабого помутнения системы). Значения израсходованных объемов электролитов занесите в таблицу, 14.

Таблица 14

Коагуляция золей электролитами

Формула электролита	Концентрация электролита $C_{\text{эк, исх.}}$, н	Объем электролита, $V_{\text{исх.}}$, мл	Объем 0,001н раствора, V , мл
CH_3COONa	2		
Na_2SO_4	0,005		
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,0003		

Рассчитайте объемы электролитов V , израсходованных на коагуляцию золя гидроксида железа в пересчете на 0,001н растворы, используя закон эквивалентов, для реагирующих растворов:

$$C_{\text{эк исх}} \times V_{\text{исх}} = 0,001V$$

Отметьте, как зависят значения объемов электролитов, вызывающих коагуляцию золя, от величины заряда иона – коагулятора.

Опыт 7. Защита золь от коагуляции

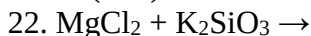
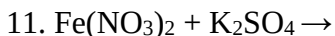
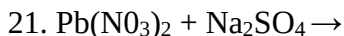
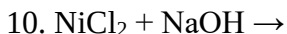
Налейте в 2 пробирки по 5 мл золя гидроксида железа (III). Добавьте в первую пробирку 1мл дистиллированной воды, а во вторую 1мл 0,5%-го раствора желатина (свежеприготовленного) и перемешайте растворы.

В обе пробирки налейте по 1 мл 1н раствора сульфата алюминия, взболтайте содержимое пробирок. Через некоторое время наблюдайте коагуляцию в одной из пробирок и ее отсутствие в другой. Убедитесь в защитном действии желатина и объясните его.

11. ЗАДАЧИ

В заданиях 1 - 22 напишите строение мицеллы золя, образованного в результате взаимодействия указанных веществ (избытка одного, затем другого вещества). Назовите составляющие компоненты мицеллы, а также условия устойчивости и разрушения полученного золя. Укажите, к какому электроду будут перемещаться гранулы этого золя в электрическом поле.

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 12. $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$ |
| 2. $\text{Na}_2\text{S} + \text{CdCl}_2 \rightarrow$ | 13. $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 3. $\text{Na}_2\text{S} + \text{MnCl}_2 \rightarrow$ | 14. $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 4. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$ | 15. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ |
| 5. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 16. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 6. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$ | 17. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow$ |
| 7. $\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 18. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ |
| 8. $\text{K}_2\text{S} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ | 19. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| 9. $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ | 20. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |



Напишите формулы мицелл, полученных сливанием равных объемов электролитов указанной ниже концентрации. Приведите названия всех составляющих мицеллы. Укажите место возникновения дзета-потенциала.

№ задачи	Электролиты, молярная концентрация эквивалента, н	
	I	II
23	0,01 н KCl	0,001 н AgNO ₃
24	0,001 н KI	0,01 н AgNO ₃
25	0,01 н BaCl ₂	0,001 н Na ₂ SO ₄
26	0,001 н Pb(NO ₃) ₂	0,01 н Na ₂ SiO ₃
27	0,03 н MgCl ₂	0,001 н H ₂ SO ₄
28	0,001 н SnSO ₄	0,01 н Na ₂ S
29	0,01 н LiI	0,005 н AgNO ₃
30	0,05 н AgNO ₃	0,001 н LiI
31	0,01 н CaCl ₂	0,0005 н Na ₂ CO ₃
32	0,0004 н Mg(NO ₃) ₂	0,01 н Ba(OH) ₂

33. Пороги коагуляции золя при действии электролитами оказались равными (ммоль×эк/л): [NaNO₃]=250,0; [Mg(NO₃)₂]=20,0; [Fe(NO₃)₃]=0,5. Определите, какие ионы электролитов являются коагулирующими и как заряжены частицы золя.

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

35. Определите, как расположатся пороги коагуляции в ряду CrCl₃, Ba(NO₃)₂, K₂SO₄ для золя кремниевой кислоты, частицы которого заряжены отрицательно.

36. Золь гидроксида меди получен при сливании 0,1

л 0,05 н раствора NaOH и 0,25 л 0,001 н раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Какой из прибавленных электролитов - KBr, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 - имеет минимальный порог коагуляции?

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

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

39-48. Объясните, что такое изоэлектрическое состояние полиэлектролита в растворе, что такое изоэлектрическая точка белка. Определите знак заряда частицы белка в растворах с указанными в таблице значениями pH и укажите, к какому электроду будут перемещаться молекулы аминокислоты.

№ за- дач	Белок	Изоэлектрическая точка белка	pH раство- ра
39	Альбумин	4,8	7,0
40	Альбумин	4,8	4,5
41	Желатин	4,7	3
42	Желатин	4,7	5
43	Казеин	4,6	4
44	Глиадин	9,8	7
45	Глобулин	5,4	6
46	Казеин	4,6	5
47	Глобулин	5,4	4
48	Глиадин	9,8	10

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

1. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

Наряду с дисперсными системами в курсе коллоидной химии изучают свойства растворов *высокомолекулярных соединений* (ВМС). Эти системы принципиально отличаются от коллоидных систем. *Растворы ВМС* - гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно и по своей природе являются истинными молекулярными растворами. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС - макромолекулы; как и коллоидные частицы, состоят из тысяч атомов. С этим связаны схожести оптических свойств, малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление.

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

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

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Характер раствора зависит от сродства

ВМС к растворителю. В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение, с образованием молекулярных растворов (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются коллоидные системы.

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

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

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

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

В концентрированных растворах ВМС могут возникать ассоциаты, которые затем становятся зародком новой фазы. Выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших частиц называют **коацервацией**, а образующуюся двухфазную систему – **коацерватом**. Коацерват – термодинамически устойчивая неравновесная система, по

свойствам сходная с эмульсиями. Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация, но и низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов.

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

$$\pi = CRT/M$$

при высоких концентрациях для определения осмотического давления используют с поправкой Галлера:

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

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

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

2. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Назовите сходство и различия коллоидных растворов и растворов ВМС.
2. Сходства и различия процессов коагуляции и высаливания.

3. Понятие об изоэлектрической точке белковых систем (ИЭТ). Ее влияние на процесс коагуляции.
4. Сущность и практическое значение высаливания. Порог высаливания.
5. Понятие о процессе набухания.
6. Стадии набухания, их сущность и внешнее проявление.
7. Понятие об ограниченном и неограниченном набухании. Области их применения.
8. Степень набухания, факторы, влияющие на ее величину.
9. Влияние электролитов на степень набухания. Лиотропные ряды.

3. Лабораторная работа №7

Получение растворов ВМС и изучение их свойств

Цель: получить раствор желатина и исследовать его свойства.

Реактивы: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AgNO_3 (1%), HCl (0,1M), буферные растворы с различным значением pH крахмал сухой, ацетатный буферный раствор, 1n растворы K_2SO_4 , CH_3COOK , KCl , KNO_3 , KI .

Приборы и материалы: pH-метр, пробирки, желатин.

Опыт 1. Получение раствора желатина

В пробирку налейте 4 мл воды и нагрейте до кипения. В кипящую воду поместите 3-4 крупинки желатина. Вращая пробирку, нагрейте её до растворения желатина. Полученный раствор охладите.

Опыт 2. Высаливание желатина из водного раствора и дегидратация его спиртом

В две пробирке налейте по 2 мл водного раствора желатина и прибавьте из бюретки по каплям до появления мути в одну пробирку перенасыщенный раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в другую - этиловый спирт. Объясните наблюдаемые явления и механизм выделения осадков в обоих случаях.

Опыт 3. Определение изоэлектрической точки белка (ИЭТ)

В четыре пробирки налейте по 6 мл раствора, соответствующего буферным системам с различными рН: 4,1; 4,2; 6,5; 8,0. В каждую из пробирок добавьте по 2 мл 1%-ного раствора желатина и по 2 мл этилового спирта. Пробирки поставьте в штатив и через 30 минут установите, при каком значении рН наиболее интенсивно произошла дегидратация. Сделайте вывод о связи процесса выпадения осадка при дегидратации с изоэлектрической точкой. Отметьте величину ИЭТ. Результаты занесите в таблицу 16.

Таблица 16

Изучение процесса дегидратации

Показатель	Номер пробирки			
	1	2	3	4
рН	4,1	4,2	6,5	8,0
Интенсивность дегидратации				

Опыт 4. Сравнение явлений коагуляции и высаливания

В пробирку налейте 2 мл золя сульфида мышьяка (As_2S_3) и добавьте из бюретки перенасыщенный раствор сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до появления мути. Сравните

это количество с тем, которое затрачено на высаливание желатина из раствора.

В две пробирки из первого опыта добавьте дистиллированной воды до исчезновения мути.

Такое же количество воды добавьте в пробирки с золей As_2S_3 . Объясните все наблюдаемые явления. При выборе ответа учтите, что в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ среда кислая вследствие гидролиза и ИЭТ желатина лежит в кислой среде.

Опыт 5. Коллоидная защита

Возьмите две пробирки и налейте в каждую по 1 мл раствора нитрата серебра AgNO_3 . В одну из пробирок добавьте 1 мл золя желатина, перемешайте. Затем в обе пробирки прибавьте по 1 мл раствора соляной кислоты, перемешайте. Объясните наблюдаемые явления, а также влияние желатина на величину дзета - потенциала образующегося золя AgCl и его стабилизирующее действие.

Опыт 6. Наблюдение теплоты набухания

Взвесьте на технических весах 5 г высушенного крахмала, который хранился в бюксе, помещенном в эксикатор. Заранее приготовьте 5 мл дистиллированной воды.

Пересыпьте крахмал в сухой тигель и с помощью термометра определите температуру крахмала. Не вынимая термометра из тигля, прилейте к крахмалу приготовленную воду. Осторожно размешайте термометром содержимое тигля и снова отмерьте показания термометра.

По результатам наблюдений определите Δt в системе, используя формулу

$$\Delta t = t_2 - t_1,$$

где Δt – изменение температуры;

t_1 – температура до набухания, °C;

t_2 – температура после набухания, °C.

Сделайте вывод о природе теплового эффекта процесса набухания (ΔH) и отметьте его знак.

Опыт 7. Зависимость степени набухания от pH раствора

Насыпьте лопаткой в шесть мерных пробирок сухого измельченного желатина объемом 0,5мл. Добавьте в каждую пробирку по 6мл одного из ацетатных буферных растворов. Хорошо перемешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой. Через час измерьте объем набухшего желатина и рассчитайте величину степени набухания (α):

$$\alpha = V - V_0 / V_0 \quad \text{или} \quad \alpha = m - m_0 / m_0,$$

где V_0 и V – объемы исходного и набухшего полимера, мл;

m_0 и m – массы исходного и набухшего полимера, г.

Результаты всех измерений и расчетов внесите в таблицу,17.

Таблица 17

Зависимость степени набухания желатина от pH

Измеряемые показатели	Номер пробирки					
	1	2	3	4	5	6
pH буферных растворов	3,2	4,4	4,7	5,1	5,7	7,0
Объем желатина до набухания (V_0) ₁ , мл	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем набухшего желатина (V_0) ₁ , мл						
Степень набухания α , %						

По полученным данным постройте график зависимости степени набухания желатина от значения pH буферных растворов. Для этого отложите на оси абсцисс значения pH буферных растворов, а на оси ординат - значения степени набухания (α).

Опыт 8. Влияние электролита на степень набухания

Насыпьте лопаткой в шесть мерных пробирок сухого измельченного желатина по 0,5мл и добавьте в каждую из них по 6 мл 1n растворов электролитов: K_2SO_4 , CH_3COOK , KCl , KNO_3 , KI , $KSCN$. Хорошо перемешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой.

Через час отметьте объем набухшего желатина в каждой пробирке и вычислите степень набухания. Результаты измерений и вычислений занесите в таблицу. Составьте лиотропный ряд анионов в порядке уменьшения степени набухания.

Таблица 18

***Влияние электролитов на степень набухания
желатина***

Электролит	Объем желатина до набухания (V_0), мл	Объем желатина после набухания (V_1), мл	Степень набухания α , %
K_2SO_4	0,5		
CH_3COOK	0,5		
KCl	0,5		
KNO_3	0,5		
KI	0,5		
KSCN	0,5		

IV. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Осмотическое давление 1М раствора глюкозы при 25°С равно _____	
• 619кПа • 1238 кПа	• 2476 кПа • 516 кПа
2. Для полимеров с сетчатой структурой характерно уменьшение _____	
• прочности • степени полимеризации	• стереорегулярности • эластичности
3. Для золя иодида серебра, полученного по уравнению $\text{AgNO}_3 + \text{KI}(\text{избыток}) \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$, наилучшим коагулирующим действием обладает ион _____	
• Al^{3+} • Ca^{2+}	• Mg^{2+} • Na^+
4. Образование коллоидного раствора возможно по реакции _____	
• $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ • $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow$	• $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ • $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
5. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия _____	
• не изменяется • уменьшается	• изменяется неоднозначно • увеличивается
6. Коллоидная частица, образующаяся в результате взаимодействия иодида калия с избытком нитрата серебра _____	
• является электро-нейтральной	• имеет отрицательный заряд

• имеет положительный заряд	• выпадает в осадок
• 23 • 560	• 230 • 115
Процесс образования полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера называется реакцией _____	
• полиэтерификации • полипептизации	• поликонденсации • полимеризации
Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации или парциального давления при постоянной температуре называется _____ адсорбции	
• адиабатой • изотермой	• изохорой • изобарой
Световой поток при прохождении через коллоидный раствор подвергается _____	
• интерференции • дифракционному рассеянию	• адсорбция • флуоресценции
Кристаллические полимеры в отличие от аморфных обладают _____	
• интервалом температуры размягчения • определенным значением температуры плавления	• температурой плавления, зависящей от нагревания • неопределенным значением температуры плавления
Коллоидная частица, образующаяся в результате взаимодействия раствора хлорида бария с избытком серной кислоты _____	
• является электронной	

• имеет положительный заряд	
Реакцией поликонденсации можно получить _____	
• полистирол • тефлон	• нейлон • полинитрил
Молярная масса неэлектролита, раствор 9,2г которого в 400г воды замерзает при $-0,93^{\circ}\text{C}$ ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$), равна _____ г/моль	
• 92 г/моль • 60 г/моль	• 120 г/моль 46 г/моль
Дым и туман относятся к дисперсным системам типа _____	
• эмульсия • золь	• пена • аэрозоль
• восстановлении металлов • растворении электролитов	• флотации руд • синтезе аммиака
Разрушением полимеров под действием физико-химических факторов называется _____	
• деструкция дестабилизация	• девулканизация десорбция
Олигомеры от полимеров отличаются _____	
• пространственным строением • характером связей • меньшей молекулярной массой природой мономера	

Коллоидные частицы, в которых растворитель (вода) взаимодействует с ядрами коллоидных частиц, называются _____	
• гидрофильными • гидрогенными	• гетерогенным • гидрофобными
1. Физическая адсорбция от химической отличается _____ • низким тепловым эффектом и обратимостью • высоким тепловым эффектом и необратимостью • высоким тепловым эффектом и обратимостью • низким тепловым эффектом и необратимостью	
Молярная масса неэлектролита, раствор 11,6г которого в 200г воды замерзает при $-1,86^{\circ}\text{C}$ ($K_{H_2O} = 1,86 \text{ град} \times \text{кг/моль}$), равна _____ г/моль	
• 116 • 58	• 29 • 232
Полимеры, образующиеся в результате сшивки цепей при вулканизации и при получении термореактивных смол, называются _____	
• Термопластичные • разветвленные	• стереорегулярные • сетчатые
2. Коагулирующее действие на золь, полученный по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} (\text{избыток}) \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$, будут оказывать _____	
• катионы электролита	

• катионы и анионы одновременно • анионы электролита • нейтральные молекулы	
В качестве низкомолекулярного вещества в реакции поликонденсации чаще всего образуется _____	
• NaCl • CO₂	• H₂S • H₂O
Поверхностно-активным является вещество, формула которого имеет вид _____	
• C₁₇H₃₅COONa • Na₂SO₄	• CH₃COONa • H₂SO₄
Нейтрализация электрического заряда и удаление гидратной оболочки коллоидной частицы вызывает их _____	
• перераспределение • перезарядку	• разрушение • стабилизацию
Основной характеристикой дисперсной системы является _____ частиц дисперсной фазы	
• форма • масса	• количество • размер
При полном ферментативном гидролизе белков образуется смесь _____	
• аминов • аминокислот	• карбоновых кислот • углеводов
Для процесса адсорбции справедливы соотношения	
• $\Delta G < 0; \Delta S < 0$ • $\Delta G < 0; \Delta S > 0$	• $\Delta G > 0; \Delta S < 0$ • $\Delta G > 0; \Delta S > 0$
Метод анализа, основанный на зависимости электропроводности раствора от концентрации электролита, называется _____	

• кулонометрия • кондуктометрия	• потенциометрия • полярография
Для получения искусственных полимеров используются реакции _____	
• поликонденсации и гидролиза • полимеризации и этерификации	• полимеризации и поликонденсации • полимеризации и изомеризации
3. В коллоидном растворе, полученном при взаимодействии избытка иодида калия с нитратом серебра, потенциалопределяющим является ион _____	
• катионы электролита • катионы и анионы одновременно	• анионы электролита • нейтральные молекулы
Количественной мерой адсорбции служит величина, единицей измерения которой является _____	
• моль/м² • г/м	• г/л • моль/л

4. Осмотическое давление 1М раствора глюкозы при 25°C равно _____

- 619кПа
- 1238 кПа
- 2476 кПа
- 516 кПа

5. Для полимеров с сетчатой структурой характерно уменьшение _____

- | | |
|-------------------------|----------------|
| • прочности | • стереорегу- |
| • степени полимеризации | лярности |
| | • эластичности |

6. Для золя иодида серебра, полученного по уравнению



наилучшим коагулирующим действием обладает ион _____

- | | |
|--------------------|--------------------|
| • Al^{3+} | • Mg^{2+} |
| • Ca^{2+} | • Na^+ |

7. Образование коллоидного раствора возможно по реакции _____

- | | |
|--|-------------------------------|
| • $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | • $\text{MnO}_2 + \text{HCl}$ |
| • $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow$ | $\rightarrow$ |
| • $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ | |

8. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия _____

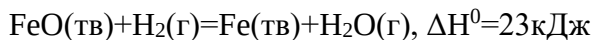
- не изменяется
- уменьшается
- изменяется неоднозначно
- увеличивается

9. Коллоидная частица, образующаяся в результате взаимодействия иодида калия с избытком нитрата серебра _____

- является электронейтральной
- имеет положительный заряд

- имеет отрицательный заряд
- выпадает в осадок

10. В соответствии с термохимическим уравнением



для получения 560г железа необходимо затратить _____ тепла.

- | | |
|-------|-------|
| • 23 | • 230 |
| • 560 | • 115 |

11. Процесс образования полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера называется реакцией _____

- | | |
|------------------|-----------------|
| • полиэтерифика- | • поликон- |
| ции | денсации |
| • полипептизации | • полимеризации |

12. Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации или парциального давления при постоянной температуре называется _____ адсорбции.

- | | |
|-------------|------------|
| • адиабатой | • изохорой |
| • изотермой | • изобарой |

13. Световой поток при прохождении через коллоидный раствор подвергается _____

- интерференции
- дифракционному рассеянию
- адсорбции
- флуоресценции

14. Кристаллические полимеры в отличие от аморфных обладают _____

- интервалом температуры размягчения

- определенным значением температуры плавления
- температурой плавления, зависящей от нагревания
- неопределенным значением температуры плавления

15. Коллоидная частица, образующаяся в результате взаимодействия раствора хлорида бария с избытком серной кислоты _____

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| • является электронейтральной | • имеет отрицательный заряд |
| • имеет положительный заряд | • выпадает в осадок |

16. Реакцией поликонденсации можно получить _____

- | | |
|--------------|--------------|
| • полистирол | • нейлон |
| • тефлон | • полинитрил |

17. Молярная масса неэлектролита, раствор 9,2г которого в 400г воды замерзает при $-0,93^{\circ}\text{C}$ ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ град·кг/моль), равна _____ г/моль

- | | |
|-------------|--------------|
| • 92 г/моль | • 120 г/моль |
| • 60 г/моль | • 46 г/моль |

18. Дым и туман относятся к дисперсным системам типа _____

- | | |
|------------|------------|
| • эмульсия | • пена |
| • золь | • аэрозоль |

19. Процесс объединения коллоидных частиц в более крупные называется _____

- | | |
|--------------|---------------|
| • пептизация | • коацервация |
|--------------|---------------|

- седиментация
- коагуляция

20. Продуктами, выделяющимися на инертных электродах при электролизе водного раствора сульфата меди, являются _____

- H_2 и O_2
- Cu и SO_2
- Cu и O_2
- Cu и H_2

21. Особенностью реакции полимеризации, отличающей ее от реакции поликонденсации, является _____

- образование разветвленных структур
- отсутствие побочных низкомолекулярных продуктов
- отсутствие разветвленных структур
- образование побочных низкомолекулярных продуктов

22. Вещество, обладающее поглотительной способностью, называется _____

- адсорбер
- адсорбент
- адсорбтив
- адсорбат

23. Ион, адсорбируемый на поверхности ядра и определяющий заряд коллоидной частицы (гранулы), называется _____

- коагулирующим
- адсорбирующим
- потенциалопределяющим
- поверхностным

24. Для повышения температуры кипения раствора на $1,04^\circ C$ ($K_3H_2O=0,52$ град $\times$ кг/моль) необходимо,

чтобы концентрация растворенного в нем неэлектролита составила _____ моль/кг

- | | |
|-------|-------|
| • 0,2 | • 0,5 |
| • 2 | • 1 |

25. Метод получения коллоидных частиц, основанный на физическом дроблении крупных частиц, называется _____

- | | |
|-------------------|------------------|
| • гидролитическим | • пептизационным |
| • конденсационным | • дисперсионным |

26. Уравнение $P_{осм} = CRT$ (закон Вант-Гоффа), характеризующее зависимость осмотического давления от концентрации температуры, применимо _____

- только к растворам неэлектролитов
- к любым растворам
- к растворам слабых электролитов
- только к растворам сильных электролитов

27. Изменение смачиваемости твердых тел под действием ПАВ используют при _____

- восстановлении металлов
- растворении электролитов
- флотации руд
- синтезе аммиака

28. Разрушением полимеров под действием физико-химических факторов называется _____

- | | |
|------------------|------------------|
| • деструкция | • девулканизация |
| • дестабилизация | • десорбция |

29. Олигомеры от полимеров отличаются

-
- пространственным строением
 - характером связей
 - меньшей молекулярной массой
 - природой мономера

30. Коллоидные частицы, в которых растворитель (вода) взаимодействует с ядрами коллоидных частиц, называются _____

- | | |
|--------------|--------------|
| • гидрофиль- | • гетероген- |
| ными | ными |
| • гидроген- | • гидрофоб- |
| ными | ными |

31. Физическая адсорбция от химической отличается _____

- низким тепловым эффектом и обратимостью
- высоким тепловым эффектом и необратимостью
- высоким тепловым эффектом и обратимостью
- низким тепловым эффектом и необратимостью

32. Молярная масса неэлектролита, раствор 11,6г которого в 200г воды замерзает при $-1,86^{\circ}\text{C}$ ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ град $\times$ кг/моль), равна _____ г/моль

- | | |
|-------|-------|
| • 116 | • 29 |
| • 58 | • 232 |

33. Полимеры, образующиеся в результате сшивки цепей при вулканизации и при получении термоактивных смол, называются _____

- | | | | |
|---------|-------------|--------|-------------|
| • | термопла- | • | стереорегу- |
| стичные | | лярные | |
| • | разветвлен- | • | сетчатые |
| ные | | | |

34. Коагулирующее действие на золь, полученный по реакции



будут оказывать _____

- катионы электролита
- катионы и анионы одновременно
- анионы электролита
- нейтральные молекулы

35. В качестве низкомолекулярного вещества в реакции поликонденсации чаще всего образуется

- | | | | |
|---|-----------------|---|------------------|
| • | NaCl | • | H ₂ S |
| • | CO ₂ | • | H ₂ O |

36. Поверхностно-активным является вещество, формула которого имеет вид _____

- | | | | |
|----|-------------------------------------|---|--------------------------------|
| • | C ₁₇ H ₃₅ COO | • | CH ₃ COONa |
| Na | | • | H ₂ SO ₄ |
| • | Na ₂ SO ₄ | | |

37. Нейтрализация электрического заряда и удаление гидратной оболочки коллоидной частицы вызывает их _____

- | | | | |
|---------|-------------|-----|------------|
| • | перераспре- | • | разрушение |
| деление | | • | стабилиза- |
| • | перезарядку | цию | |

38. Основной характеристикой дисперсной системы является _____ частиц дисперсной фазы

- | | |
|---------|--------------|
| • форма | • количество |
| • масса | • размер |

39. При полном ферментативном гидролизе белков образуется смесь _____

- | | |
|-------------|--------------|
| • аминов | • карбоновых |
| • аминокис- | кислот |
| лот | • углеводов |

40. Для процесса адсорбции справедливы соотношения

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| • $\Delta G < 0; \Delta S < 0$ | • $\Delta G > 0; \Delta S < 0$ |
| • $\Delta G < 0; \Delta S > 0$ | • $\Delta G > 0; \Delta S > 0$ |

41. Метод анализа, основанный на зависимости электропроводности раствора от концентрации электролита, называется _____

- | | |
|--------------|--------------|
| • кулономет- | • потенцио- |
| рия | метрия |
| • кондукто- | • полярогра- |
| метрия | фия |

42. Для получения искусственных полимеров используются реакции _____

- поликонденсации и гидролиза
- полимеризации и этерификации
- полимеризации и поликонденсации
- полимеризации и изомеризации

43. В коллоидном растворе, полученном при взаимодействии избытка иодида калия с нитратом серебра, потенциалопределяющим является ион _____

- катионы электролита
- катионы и анионы одновременно
- анионы электролита
- нейтральные молекулы

44. Количественной мерой адсорбции служит величина, единицей измерения которой является _____

- | | |
|-----------------------|----------|
| • моль/м ² | • г/л |
| • г/м | • моль/л |

45. Грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердое вещество, называются _____

- | | |
|--------------|--------------|
| • суспензия- | • аэрозолями |
| ми | • пенами |
| • эмульсиями | |

46. В методе экстракции в качестве экстрагентов чаще других используются _____

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| • сильные кислоты | • неорганические вещества |
| • сильные ос-нования | • органические вещества |

47. При прохождении светового потока через коллоидный раствор наблюдается дифракционное рассеяние света, называемое _____

- | | |
|----------------|-----------------------|
| • конус Стокса | • конус Тиндаля |
| • эффект Рэлея | • эффект Шульца-Гарди |

48. Методами кондуктометрии можно анализировать только вещества, являющиеся _____

- | | |
|--------------|--------------|
| • коллоидами | • высокомо- |
| • диэлектро- | лекулярными |
| литами | • электроли- |
| | тами |

49. Метод кулонометрии основан на зависимости количества выделившегося на электродах вещества от _____

- | | |
|--------------|---------------|
| • потенциала | • количества |
| электрода | электричества |
| • длины вол- | • ЭДС |
| ны | |

50. В спектральных методах анализа величиной, пропорциональной количеству определяемого вещества, является _____

- | | |
|--------------|---------------|
| • оптическая | • электрод- |
| плотность | ный потенциал |
| • напряжение | |
| поля | |
| • сила тока | |

51. Работа, необходимая для образования единицы площади поверхности раздела фаз, называется _____

- | | |
|---------------------|--------------------|
| • энергией | • удельной |
| расширения | поверхностью |
| • поверх- | • поверх- |
| ностным потенциалом | ностным натяжением |

52. Раствор ацетона в 200г воды ($K_{\text{эН}_2\text{О}}=0,52$ град $\times$ кг/моль) кипит при температуре 100,26 $^{\circ}$ С. Масса ацетона в воде равна _____

- 2,9 г
- 1,5 г
- 5,8 г
- 8,7 г

53. Суммарный заряд всех частиц, образующих мицеллу, _____

- равен нулю
- положительная
- дробная величина
- отрицателен

54. Метод определения веществ, основанный на их различной способности адсорбироваться, называется _____

- хроматография
- топография
- полярография
- спектрография

55. Буферными свойствами обладает раствор, содержащий вещества _____

- CH_3COONa
- CH_3COOH и NaCl
- KCl и HCl
- Na_2SO_4 и H_2SO_4

56. Уравнение реакции, для которой энтропия уменьшается, имеет вид _____

- $2\text{CH}_4(\text{г})=\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})+\text{H}_2(\text{г})$
- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})+\text{H}_2(\text{г})=\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$
- $2\text{NO}(\text{г})+\text{O}_2(\text{г})=2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
- $2\text{H}_2(\text{г})+\text{O}_2(\text{г})=2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

57. Метод, основанный на поглощении (адсорбции) электромагнитного излучения атомами вещества в свободном состоянии, называется _____

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| • атомно-адсорбционным | • спектрофотометрическим |
| • эмиссионным | • люминесцентным |

58. Примером системы, в которой дисперсная фаза и дисперсионная среда – жидкости, являются _____

- | | |
|------------------|------------|
| • взбитые сливки | • аэрозоль |
| • майонез | • желе |

59. Метод, основанный на изменении электропроводности растворов или расплавов электролитов, называется _____

- | | |
|-------------------|----------------------|
| • кулонометрией | • спектрофотометрией |
| • кондуктометрией | • потенциометрией |

60. Вещества (адсорбенты), способные обмениваться ионами с подвижной фазой, называются _____

- | | |
|-----------------|---------------|
| • ионитами | • осадителями |
| • экстрагентами | • носителями |

61. При увеличении концентрации вещества (адсорбирующегося отрицательно) поверхностное натяжение раствора _____

- уменьшается
- меняется неоднозначно

- увеличивается
- сначала уменьшается, а потом увеличивается

62. Минимальная концентрация электролита, необходимая для коагуляции определенного количества коллоидного раствора за определенный промежуток времени, называется _____ коагуляции

- | | |
|-----------------|--------------|
| • порогом | • константой |
| • коэффициентом | • пределом |

63. Метод вольтамперометрии основан на прямой пропорциональной зависимости между концентрацией вещества и _____

- | | |
|--------------|---------------|
| • силой тока | • напряжением |
| • частотой | • ЭДС |

64. Если для некоторой реакции $\Delta H^0 = -50 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta S^0 = -100 \text{ Дж/моль} \times \text{К}$, то она _____

- находится в колебательном режиме
- протекает в обратном направлении
- находится в равновесии
- протекает в прямом направлении

65. Метод выделения веществ, основанный на их способности переходить из твердого состояния в газообразное при невысоких температурах, называется _____

- | | |
|---------------|-----------------|
| • дистилляция | • экстракция |
| • сублимация | • хроматография |

66. Основой кулонометрического метода анализа является уравнение _____

- | | |
|-----------|---------------|
| • Гесса | • Ламберта – |
| • Нернста | Бугера - Бера |
| • Фарадея | |

67. Концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое в сравнении с его концентрацией в объеме _____

- | | |
|---------------|---------------|
| • одинаковая | • значительно |
| • значительно | выше |
- ниже
- меняется
- неоднозначно

68. Среди перечисленных понятий химии ВМС лишним является _____

- | | |
|--------------|-------------|
| • гомополи- | • сополиме- |
| меризация | ризация |
| • сублимация | • поликон- |
| | денсация |

69. Различная окраска дисперсных систем зависит от _____ дисперсной фазы

- | | |
|---------------|-------------|
| • размера ча- | • формы ча- |
| стиц | стиц |
| • энергии ча- | • скорости |
| стиц | движения |

70. Для количественного описания процесса адсорбции используют эмпирическую формулу _____

- | | |
|-------------|--------------|
| • Ребиндера | • Брунаузера |
| • Теллера | • Фрейндлиха |

71. Зависимость количества поглощенного образцом излучения от концентрации и толщины поглощающего слоя описывается законом _____

- Ван-Дер-Ваальса
- Эйнштейна
- Вант-Гоффа
- Ламберта – Бугера – Бер

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Беляев А.П. Физическая и коллоидная химия: учебник / Беляев А.П., В.И. Кучук- М.:ГЭОТАР, 2018.
2. Н.С. Кудряшова Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум / Н.С. Кудряшова, Л.Г.Бондарева. - М.:ЮРАЙТ, 2018.
3. А.Я Борщевский Физическая химия: учебник в 2 т. Т.1 Общая и химическая термодинамика/ А.Я. Борщевский – М.: ИНФРА-М, 2021. – 606 с. (ЭБС Инфра – М)
4. А.Я Борщевский Физическая химия: учебник в 2 т. Т.2 Статистическая термодинамика/ А.Я. Борщевский – М.: ИНФРА-М, 2021. – 383 с. (ЭБС Инфра – М)

Дополнительный

Иванов В.Г., Гева О.Н. Основы химии: Учебник / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. – М.: КУРС: ИНФРА-М, 2019. – 556 с. (ЭБС Инфра – М)

ГЛОССАРИЙ

Агрегат – составная часть мицеллы лиофобного золь, нерастворимая в дисперсионной среде, кристаллическая или аморфная микрочастица.

Адгезия – сцепление приведенных в контакт разнородных тел (разновидность контактного взаимодействия).

Адсорбат – вещество, адсорбированное адсорбентом.

Адсорбент – конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

Адсорбтив – адсорбирующееся вещество (потенциально возможный адсорбат).

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз:

- *гидролитическая* – разновидность *обменной* адсорбции, при которой адсорбирующее вещество вытесняет с поверхности адсорбента ионы водорода или гидроксильную группу;

- *обменная* – процесс, при котором вещество, обладающее повышенными адсорбционными свойствами, вытесняет в раствор с поверхности адсорбента эквивалентное количество поверхностных ионов того же знака при сохранении условия электронейтральности;

- *специфическая* – избирательное концентрирование ионов на поверхности твердого адсорбента;

- *эквивалентная* – концентрирование на поверхности адсорбента нейтральных молекул.

Антагонизм – уменьшение коагулирующего действия электролита в присутствии другого электролита.

Аэрозоли – системы с газовой дисперсионной средой и твердой или жидкой подвижной дисперсной фазой.

Белки – биополимеры, образованные полипептидами, построенными из остатков α -аминокислот:

- *глобулярные* – белки, форма которых приближается к сферической, а отношение длины пептидной цепи к ее ширине меньше 10;

- *фибриллярные* – волокнистые белки, у которых отношение длины пептидной цепи к ее ширине больше 10.

Броуновское движение – беспорядочное движение частиц дисперсной фазы, которое вызывается соударениями этих частиц с находящимися в непрерывном тепловом движении молекулами дисперсионной среды.

Ван-дер-ваальсовы силы – силы, обусловленные электростатическим притяжением отрицательно заряженных электронов одного атома положительно заряженным ядром другого атома.

Взаимодействие в дисперсных системах:

- *гидрофобное* – взаимодействие в водной среде неполярных молекул или радикалов сложных молекул, результатом которого является ассоциация названных частиц с образованием гидрофобной области, способной к дальнейшему взаимодействию с другими неполярными радикалами;

- *электростатическое* – притяжение между заряженными группами.

Высаливание – выделение в осадок растворенного компонента высокомолекулярного соединения под действием больших концентраций электролитов или неэлектролитов вследствие разрушения защитных сольватных оболочек молекул ВМС.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – природные и синтетические вещества, образованные из цепных макромолекул, масса которых составляет десятки и сотни тысяч единиц, а размеры соответствуют размерам частиц золей.

Вязкость – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению отдельных частей относительно друг друга под нагрузкой. Количественно вязкость

представляют как силу трения, возникающую между двумя ламинарно движущимися слоями жидкости или газа.

Гели – структурированные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, образованные в результате коагуляции золей.

Гетерогенная система – система, состоящая из различных по своим свойствам частей, разделенных поверхностью раздела.

Гидрофильность – сродство молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) к воде за счет полярных групп.

Двойной электрический слой (ДЭС) коллоидной мицеллы - образование, включающее поверхность агрегата и прилегающие к ней заряженные слои из адсорбированных ионов и приповерхностной жидкости (диффузный слой).

Денатурация – частичное или полное разрушение пространственной структуры молекулы полимера при сохранении первичной структуры.

Десорбция – процесс, обратный адсорбции (часто выполняют путем вытеснения адсорбата другим веществом, уменьшением давления или повышением температуры).

Дзета (ζ)-потенциал – разность потенциалов, возникающая на границе между подвижной и неподвижной частями мицеллы золя.

Диализ – диффузия низкомолекулярных веществ (ионов, реже небольших молекул) через мембрану.

Диспергирование – тонкое измельчение твердых тел или распыление жидкостей, приводящее к образованию дисперсных систем (обычно микрогетерогенных и грубодисперсных, в том числе порошков, суспензий, эмульсий).

Дисперсная система – гетерогенная, многофазная система, одна из фаз которой представляет собой непрерывную дисперсионную среду, а другие фазы распределены в ней в виде мелких частиц.

Дисперсность – мера раздробленности материала.

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентрации вещества (ионов, молекул, частиц дисперсной фазы) в исходно неоднородной системе под действием градиента химического потенциала и теплового движения молекул.

Дым – седиментационно устойчивая двухфазная система т/г (твердое тело/газ) с частицами дисперсной фазы коллоидной степени дисперсности.

Защитное действие ВМС – способность поверхностно-активных высокомолекулярных соединений образовывать механически прочные защитные слои на поверхности дисперсных частиц.

Золи (коллоидные системы) – дисперсные системы, у которых частицы дисперсной фазы имеют размер в поперечнике, равный примерно $10^{-5} \dots 10^{-7}$ см:

- *гидрофильные* – термодинамические устойчивые коллоидные системы, состоящие из двух частей: гидрофобного углеводородного радикала и гидрофильной полярной группы (типа OH^- , $-\text{COOH}$ и др.);

- *гидрофобные* – термодинамически неустойчивые коллоидные системы, в которых дисперсная фаза образована мицеллами из неорганических веществ с агрегатом, малорастворимым в данной дисперсионной среде.

Изоэлектрическая точка молекулы белка – значение рН, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, характеризуемом одинаковым количеством сумм положительных и отрицательных зарядов.

Коагулянты – электролиты, добавки которых способны вызвать или ускорить коагуляцию зольей.

Коагуляция – объединение вследствие адгезии при взаимных соударениях частиц дисперсной фазы в агрегаты, выпадающие в осадок.

Коацерваты – растворы ВМС, в которых происходит коацервация.

Коацервация – разделение системы на две фазы, из которых одна является раствором ВМС в растворителе, а другая – раствором растворителя в ВМС.

Коэффициент диффузии – основная характеристика процесса диффузии, численно равен, как следует из анализа уравнения Фика, числу молекул диффундирующего вещества при условии, что градиент концентрации, время диффузии, а также величина площади поперечного сечения равны единице.

Ламинарное движение – движение, при котором не нарушается непрерывность слоев жидкости.

Лиофильная дисперсная система – термодинамически устойчивая дисперсия, частицы которой хорошо взаимодействуют с дисперсионной средой и, как правило, образуются самопроизвольно при растворении органического вещества.

Лиофобная дисперсная система – термодинамически неустойчивая дисперсия, как правило, неорганических веществ, образующих частицы, плохо взаимодействующие с дисперсионной средой.

Мембраны – проницаемые разделительные перегородки (пленки, пластины, трубки или полые нити из стекла, металла, полимера), селективно пропускающие ионы, молекулы.

Мицеллы – нейтральные частицы дисперсной фазы коллоидных размеров, равномерно распределенные в дисперсионной среде; строение мицеллы характеризуется некоторым образованием (например, агрегатом из неорганического вещества в случае лиофобных дисперсных систем), окруженным двойным электрическим слоем.

Мицеллярная масса – произведение массы мицеллы на число Авогадро.

Молекулярная адсорбция – адсорбция неэлектролитов из растворов.

Набухание – самопроизвольное поглощение жидкости или ее паров твердым телом, структура которого образована молекулами ВМС:

- *неограниченное* – заканчивается полным растворением образца в низкомолекулярном растворителе;

- *ограниченное* – заканчивается образованием набухшего, сохраняющего форму исходного образца полимера, студня.

Опалесценция – рассеяние света (в простейшем случае за счет дифракции).

Осмоз – транспорт растворителя через полупроницаемую мембрану из слабо концентрированного истинного или коллоидного раствора в более концентрированный; процесс протекает самопроизвольно и носит диффузионный характер.

Осмотическое давление – параметр, характеризующий стремление раствора к понижению концентрации при соприкосновении с чистым растворителем.

Пептидная связь – структурный фрагмент ($-\text{CO}-\text{NH}-$), образованный взаимодействием α -аминокислот.

Пептиды – соединения с пептидной связью.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, которые хорошо адсорбируются на границе раздела фаз, уменьшая поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение – поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности, равная работе, затраченной на образование единицы поверхности.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) – вещества, которые плохо адсорбируются на поверхности и увеличивают поверхностное натяжение.

Полимеры – см. *Высокомолекулярные соединения*.

Правило

- *Траубе-Дюкло*: удлинение цепи в ряду молекул жирных кислот на радикал $-\text{CH}_2$ увеличивает их способность к адсорбции в 3,2 раза;

- *Пескова-Фаянса-Панета*: на поверхности кристаллического агрегата значительно адсорбируются из окружающего раствора ионы, способные достраивать кристаллическую решетку или образовывать в противоположно заряженными ионами кристаллической поверхности мало-растворимые соединения, т.е. лучше адсорбируются ионы одинаковые или изоморфные с ионами, находящимися на поверхности кристалла.

Пыль – седиментационно неустойчивая двухфазная система (твердое тело/газ) с частицами дисперсной фазы микрогетерогенной степени дисперсности.

Свободная поверхностная энергия – величина, равная $\Delta G^S = \sigma \Delta S_{1,2}$.

Свободнодисперсные системы – системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде.

Связнодисперсные системы – системы, частицы дисперсной фазы которых связаны между собой молекулярными силами и образуют пространственные сетки или структуры.

Синергизм – усиление коагулирующего действия одного иона в присутствии других ионов.

Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из коагуляционно-тиксотропной структуры.

Степень дисперсности (D) – величина, обратно пропорциональная наименьшему размеру в поперечнике α частицы дисперсной фазы ($D = 1/\alpha$).

Тиксотропия – способность дисперсной системы образовывать студнеобразную массу, которая при механическом воздействии или при нагревании легко переходит в состояние вязкой жидкости.

Туман – седиментационно неустойчивая двухфазная система (жидкость/газ) с частицами дисперсной фазы микрогетерогенной степени дисперсности.

Удельная поверхность – отношение общей площади межфазной поверхности ($S_{1,2}$) к объему (V_1) или массе (m_1) дисперсной фазы.

Уравнение

- *Ленгмюра* – характеризует мономолекулярную адсорбцию;

- *Нернста* – описывает электрохимическое равновесие на границе поверхность-раствор;

- *Фика* (уравнения) дают количественные соотношения между скоростью диффузии и градиентом концентрации;

- *Фрейндлиха* – эмпирическое, для представления адсорбционных данных.

Устойчивая система – система, в которой основные параметры, определяющие дисперсность и равновесное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде, меняются с пренебрежимо малой скоростью.

Хемосорбция – химическая адсорбция.

Хроматография – метод разделения сложных смесей растворенных и взвешенных веществ путем сорбции или экстракции с помощью специально подобранного сорбента или экстрагента и последующим дробным извлечением сконцентрированных компонентов подходящим растворителем.

Электродиализ – транспорт ионов через ионообменную мембрану, помещенную между двумя электродами, подключенными к внешнему источнику питания.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля.

Эмульсии – дисперсные системы с жидкой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой:

- *множественные* – дисперсионная среда частично диспергирована в каплях дисперсной фазы;

- *обратные* – более полярная жидкость образует дисперсную фазу;

- *прямые* – дисперсионной средой является полярная жидкость (часто вода), дисперсную фазу образует неполярная жидкость.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

***Термодинамические характеристики некоторых
веществ (стандартные условия)***

Вещество	ΔH^0 образования, кДж/моль	S^0 Дж/К×моль
H ₂	0	130,52
O ₂	0	205,18
N ₂	0	-
C (графит)	0	5,21
H ₂ O (жидк.)	-285,0	70,08
H ₂ O (пар)	-241,82	188,78
CO ₂	-393,51	213,65
CO	-110,53	195,57
C ₂ H ₂	226,75	200,08
CH ₄	-74,85	186,19
CH ₃ COOH	-484,2	160,44
CH ₃ OH	-201,17	126,8
Al ₂ O ₃	-1676,8	50,92
CaO	-635,5	-
Ca(OH) ₂	-1368,36	-
Fe ₂ O ₃	-822,10	84,96
SO ₃	-396,1	256,65
NH ₃	-46,10	192,7
NO	90,25	210,66
NO ₂	33,18	239,95
Cl ₂	0	222,95
Br ₂	0	152,21
J ₂	0	116,15
C ₆ H ₁₂ O ₆	-2820,1	-

Таблица 2

**Криоскопические и эбуллиоскопические
константы**

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

Примечания:

K_k - криоскопическая константа;

K_e - эбуллиоскопическая константа;

$t_{\text{зам}}$ - температура замерзания чистого растворителя;

$t_{\text{кип}}$ - температура кипения чистого растворителя.

Таблица 3

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

Электролит	Формула	Степень диссоциации, %	
		в 1 н раство- рах	в 0,1 н рас- творах
Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	91
Бромистоводная	HBr	-	90
Иодистоводная	HI	-	90
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	-	31
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	-	26
Фтороводородная	HF	-	15
Уксусная	CH ₃ COOH	0.4	1.3
Угольная	H ₂ CO ₃	-	0.17
Сероводородная	H ₂ S	-	0.07
Борная	H ₃ BO ₃	-	0.01
Синильная	HCN	-	0.007
Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	89
Гидроксид натрия	NaOH	73	84
Гидроксид аммо- ния	NH ₄ OH	0. 4	1,3
Соли			
Типа Me ⁺ An ⁻	KCl, KNO ₃		86
Типа Me ₂ An ²⁻	K ₂ CO ₃ , Na ₂ S		74

	Типа Me^{2+} А	BaCl_2		73
An^{3-}	Типа Me_3	K_3PO_4		65
An^{3-}	Типа Me^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3,$ AlCl_3		60
An^{2+}	Типа Me^{2+}	$\text{CuSO}_4,$ ZnSO_4		40

Примечание. Для сильных электролитов приведены значения кажущейся степени диссоциации.

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

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

H_3AsO_4	I	$5,6 \times 10^{-3}$
	II	$1,7 \times 10^{-7}$
	III	$3,0 \times 10^{-12}$
H_3AsO_3	I	$5,9 \times 10^{-10}$
H_2SnO_3	I	4×10^{-10}
H_2SeO_3	I	$1,8 \times 10^{-3}$
	II	$3,2 \times 10^{-9}$
H_2SeO_4	I	1×10^{-3}
	II	$1,2 \times 10^{-2}$
H_2Se	I	$1,3 \times 10^{-4}$
	II	$1,0 \times 10^{-11}$
H_2SO_3	I	$1,4 \times 10^{-2}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
H_2S	I	$1,0 \times 10^{-7}$
	II	$2,5 \times 10^{-18}$
HCN		$5,0 \times 10^{-10}$
H_3SbO_4	I	$4,0 \times 10^{-5}$

Окончание табл. 4

HSbO ₂		$1,0 \times 10^{-11}$
H ₂ Te	I	$2,3 \times 10^{-3}$
	II	$6,9 \times 10^{-13}$
H ₂ S ₂ O ₃	I	$2,5 \times 10^{-1}$
	II	$1,9 \times 10^{-2}$
H ₂ CO ₃	I	$4,5 \times 10^{-7}$
	II	$4,7 \times 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	I	$7,1 \times 10^{-3}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
	III	$5,0 \times 10^{-13}$
HF		$6,2 \times 10^{-4}$
HC1O ₂		$1,1 \times 10^{-2}$
HClO		$3,0 \times 10^{-8}$
HOCN		$2,7 \times 10^{-4}$
Al(OH) ₃	III	$1,4 \times 10^{-9}$
NH ₄ OH		$1,7 \times 10^{-5}$
Ba(OH) ₂	II	$2,3 \times 10^{-1}$
Ga(OH) ₃	II	$1,6 \times 10^{-11}$
	III	4×10^{-12}
Fe(OH) ₂	II	$1,3 \times 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	II	$1,8 \times 10^{-11}$
	III	$1,4 \times 10^{-12}$
Cd(OH) ₂	II	$5,0 \times 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	II	$4,0 \times 10^{-2}$
Co(OH) ₂	II	$4,0 \times 10^{-5}$
LiOH		$6,8 \times 10^{-1}$
Mg(OH) ₂	II	$2,5 \times 10^{-3}$
Mn(OH) ₂	II	$5,0 \times 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	II	$3,4 \times 10^{-7}$
Ni(OH) ₂	II	$2,5 \times 10^{-5}$
Pb(OH) ₂	I	$9,6 \times 10^{-4}$
	II	$3,0 \times 10^{-8}$
AgOH		$5,0 \times 10^{-3}$

Se(OH) ₃	III	$7,6 \times 10^{-10}$
Sr(OH) ₂	II	$1,5 \times 10^{-1}$
Th(OH) ₄	IV	$2,0 \times 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	III	$1,0 \times 10^{-10}$
Zn(OH) ₂	II	4×10^{-5}
NH ₂ OH		$8,9 \times 10^{-9}$
Лимонная кислота (HOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOH	I	$7,4 \times 10^{-4}$
	II	$2,2 \times 10^{-5}$
	III	$4,0 \times 10^{-7}$
	IV	$1,0 \times 10^{-6}$
Молочная кислота CH ₃ CH(OH)COOH	I	$1,5 \times 10^{-4}$
Муравьиная кислота HCOOH		$1,8 \times 10^{-4}$
Уксусная кислота CH ₃ COOH		$1,7 \times 10^{-5}$
Щавелевая кислота HOOC ₂ COOH	I	$5,6 \times 10^{-2}$
	II	$5,4 \times 10^{-5}$
Янтарная кислота HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	I	$1,6 \times 10^{-5}$

Таблица 5

Электродные потенциалы в водных растворах

**при 25°C и при парциальном давлении газов, равном
нормальному атмосферному давлению**

Электродный процесс	Значение стандартно- го электродного потенциала (E°), В
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	1,20
$\text{A}_4 + 3\text{e} = \text{A}_4$	1,50

Таблица 6

Фундаментальные постоянные

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

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
I. Физическая химия	5
1. Основы термодинамики и кинетики химических процессов	5
1.1. Основные термодинамические понятия	5
1.2. Энтальпия системы и ее изменение	7
1.3. Энтропия. Второй закон термодинамики	11
1.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций	14
1.5. Значение химической термодинамики для растениеводства	16
1.6. Тепловые эффекты химических процессов	17
1.7. Вопросы для самоконтроля	19
1.8. Задачи	21
1.9. Скорость химической реакции и методы ее регулирования	27
1.10. Задачи	34
2. Растворы	39
2.1. Общие свойства растворов	40
2.2. Закон Рауля	40
2.3. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.	43
2.4. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа	45
2.5. Теория электролитической диссоциации	46
2.6. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда	47
2.7. Теория сильных электролитов	48
2.8. Вопросы для самоконтроля	49
2.9. Задачи	50
2.10. Лабораторная работа №1. Определение кажущейся степени электролитической	

диссоциации сильного электролита	54
3. Исследование равновесия в растворах слабых электролитов.....	56
3.1. Диссоциация воды.	
Водородный показатель (рН)	56
3.2. Расчет рН растворов слабых и сильных кислот и оснований	58
3.3. Вопросы для самоконтроля	60
3.4. Задачи	60
4. Буферные растворы	62
4.1. Механизм действия буферных растворов	63
4.2. Буферная емкость и ее расчет	65
4.3. Значение буферных растворов	66
4.4. Задачи	67
4.5. Вопросы для самоконтроля	68
4.6. Задачи	69
4.7. Лабораторная работа №2.	
Приготовление и исследование свойств буферных растворов	70
	74
5. Электрохимия	
5.1. Основные термины и понятия электрохимии	74
	78
5.2. Электроды и гальванические элементы	82
5.3. Электрохимическая коррозия.	
Методы защиты металлов от коррозии	85
5.4. Вопросы для самоконтроля	86
5.5. Задачи	
5.6. Лабораторная работа №3.	90
Исследование коррозии металлов	93
6. Поверхностные явления	93
6.1. Основные понятия	97
6.2. Вопросы для самоконтроля	
6.3 Лабораторная работа №4	
Определение количества уксусной кислоты адсорбированной почвой	98

7. Хроматография	101
7.1. Основные положения	101
7.2. Вопросы для самоконтроля	105
7.3. Лабораторная работа №5. Адсорбционная хроматография	106
II. Коллоидная химия	107
1. Классификация коллоидных систем	108
2. Лиофильные коллоиды	112
3. Способы получения и очистки коллоидных растворов или систем	114
4. Строение двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС	116
5. Молекулярно-кинетические и электрокинетические свойства	117
6. Оптические свойства дисперсных систем	119
7. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	121
8. Значение коллоидных систем	123
9. Вопросы для самоконтроля	
10. Лабораторная работа № 6. Получение и свойства коллоидных растворов	125
III. Исследование свойств высокомолекулярных соединений (ВМС)..	133
1. Высокомолекулярные соединения и их растворы	133
2. Вопросы для самоконтроля	135
3. Лабораторная работа №7. Получение растворов ВМС и исследование их свойств	136
Тестовые задания	142
Библиографический список	164
Глоссарий	165
Приложения	169

Полякова Наталья Павловна
Коваль Юлия Ивановна
Соловьева Юлия Викторовна
Васильева Ирина Валерьевна

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ
ПРАКТИКУМ**

Редактор
Копьютерная вёрстка

Подписано в печать
Формат 60 X 84 1/16. Объем 11,6 уч.- изд. л.,
Тираж 100 экз.
Изд. №. . Заказ №__.

Отпечатано в Издательском центре НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, каб.106
Тел. (383) 267-09-10, E-mail: 2134539@mail.ru