

Кулиев С. И., Борисевич И. С., Радевич А.Г.

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

Репозиторий ВГУ

*Авторы:* кандидат химических наук, доцент кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова» **С.И. Кулиев**, старший преподаватель УО «ВГУ им. П.М. Машерова» **И. С. Борисевич**, преподаватель кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова» **Радевич А.Г.**

*Рецензенты:* доцент кафедры фармацевтической химии с курсом ФПК и ПК УО «Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет», кандидат фармацевтических наук **А.К. Жерносек**; доцент кафедры химии УО «Витебский государственный университет им. П.М. Машерова», кандидат химических наук **С.Г. Степин**

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов отделения заочного обучения биологического факультета (специальность «Биоэкология»). В пособии рассмотрены теоретические вопросы курса «Физическая и коллоидная химия», представлен тематический план лекций и лабораторных занятий, варианты контрольных заданий и примеры решения типовых задач.

Учебно-методический комплекс «Физическая и коллоидная химия» будет способствовать более полному усвоению материала данного курса, осознанному выполнению лабораторного практикума и контрольной работы.

## Введение

В условиях реформирования образования возрастает необходимость значительного повышения научно-теоретического уровня преподавания химических дисциплин и одновременно с этим усиливается роль фундаментальных исследований. Достижения научно-технического прогресса, с одной стороны, способствуют удовлетворению всевозрастающих потребностей общества в целом и каждого индивида в отдельности, с другой стороны, заведомо отрицательно воздействуют на процессы, протекающие в биосфере, ведут к нарушению её стабильности.

В настоящее время актуальным становится изыскание новых энергетических и сырьевых ресурсов, синтез экологически чистых питательных веществ. Охрана окружающей среды, освоение богатств мирового океана, покорение космоса, развитие химической и металлургической промышленности, получение новых материалов с заданными эксплуатационными свойствами, экологически чистых материалов, автоматизация процессов производства и др. непосредственно связаны с решением ряда конкретных физико-химических задач и требуют создания современных физико-химических методов исследования, анализа и производственного контроля веществ и их смесей.

Знание теоретических основ и закономерностей физической и коллоидной химии необходимо для предотвращения экологически негативных последствий хозяйственной деятельности человека и нейтрализации уже имеющихся экологических обострений, а также осуществления экологического мониторинга окружающей среды.

В связи с этим в учебных планах подготовки специалистов экологического профиля в университетах предусмотрена дисциплина «Физическая и коллоидная химия».

Основы физической и коллоидной химии позволяют заложить фундамент развития качественных и количественных представлений об окружающем мире. Необходимо иметь в виду, что такие специальные дисциплины как агрохимия, почвоведение, физиология растений и животных, химия защиты растений, биохимия и биотехнология, микробиология и др. на современном уровне не могут развиваться без знания фундаментальных положений физической химии.

Современное состояние науки характеризуется рассмотрением основных физико-химических процессов на атомно-молекулярном уровне. Здесь главенствующую роль играют термодинамические и кинетические аспекты сложных физико-химических взаимодействий, определяющих, в конечном счете, направление всех химических превращений, в том числе и в окружающей среде. Выявление закономерностей протекания химических реакций в свою очередь подводит к возможности управления этими реакциями при решении как научных, так и технологических, экологических задач. Роль каталитических, в том числе ферментативных и фотохимических процессов в развитии и жизни растений и организмов чрезвычайно велика. Поэтому изучение основ катализа и фотохимии необходимо для последующего правильного подхода к процессам, происходящим в природе, и чёткого определения движущих сил этих процессов и влияния на них внешних факторов. Перенос энергии часто осуществляется с возникновением, передачей и изменением значений заряда частиц. Для понимания этой стороны сложных превращений необходимо знание электрохимических процессов.

Зарождение жизни на Земле и её развитие невозможно без участия растворов, представляющих собой ту необходимую среду, где облегчается переход от простого к сложному, и создаются благоприятные условия для осуществления реакций, особенно успешно протекающих на разделе двух фаз. Знание физико-химической природы растворов, их важнейших свойств, зависимости свойств растворов от различных факторов имеет большое практическое значение, поскольку большая часть химических, биохимических и биологических процессов протекает в жидкой фазе.

Современная коллоидная химия – это большая, самостоятельная часть химиче-

ской науки, изучающая дисперсное состояние вещества и поверхностные явления в дисперсных системах.

Коллоидная химия исходит из представлений о дисперсности – микрогетерогенности как универсальном состоянии вещества во всех природных объектах и технологических системах. Таковы горные породы и почвы, ткани живых организмов, всевозможные материалы, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, построенные из малых (очень малых, до нанометров) частиц: зерен, клеток, волокон, пленок, которые сохраняют еще, однако, свойства данной фазы и границы раздела с соседними фазами. Высокая развитость межфазных поверхностей – носителей энергетических избытков (т.е. специфического, активированного состояния вещества) – служит общей чертой всех этих объектов и систем и определяет различные их свойства и протекающие в них процессы. Особое место занимает здесь адсорбция – самопроизвольное концентрирование определенных, поверхностно-активных компонентов на межфазных границах, меняющее химическую природу границ и позволяющее управлять процессами в природных и технологических дисперсных системах.

Развивая эти представления, курс коллоидной химии последовательно рассматривает строение межфазных границ в дисперсных системах, закономерности и механизмы физико-химических процессов на этих границах; условия образования новых дисперсных фаз и их свойства (специфические коллоидно-химические свойства и "неспецифические" - общие и для коллоидно-дисперсных, и для молекулярно-дисперсных систем); общие закономерности устойчивости дисперсных систем, принципы и методы их стабилизации и дестабилизации и их приложение к конкретным дисперсным системам с различными твердыми, жидкими и газообразными фазами; взаимодействие частиц и структурообразование в дисперсных системах - как введение в новую главу коллоидной химии - физико-химическую механику.

Следует подчеркнуть, что при составлении данного пособия было обращено внимание на те разделы, которые обычно вызывают у студентов затруднения. Однако необходимо заострить внимание на том моменте, что учебно-методический комплекс не может заменить учебник. Данное методическое пособие ставит своей целью помочь студенту более глубоко понять материал, изложенный в учебнике.

На изучение курса «Физическая и коллоидная химия» на специальности 1-33 01 01 «Биоэкология» на заочной форме обучения предусматривается 80 часов (из них аудиторных 26: лекции – 18 часов, лабораторные занятия – 8 часов). Предусмотрено также выполнение контрольной работы. Изучение курса заканчивается экзаменом

# ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ КУРСА «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

## Программа курса «Физическая и коллоидная химия» для студентов дневного и заочного отделения биологического факультета специальности 1-33 01 01 «Биоэкология»

### Физическая химия

#### Введение

Предмет и содержание физической и коллоидной химии. Её место в естествознании. Физическая химия как теоретическая основа химии. Содержание, методы и этапы развития физической химии в биологии, почвоведении, геологии. Использование законов физической химии для интенсификации управления и оптимизации процессов химических технологий.

#### Основы химической термодинамики

Предмет химической термодинамики. Роль термодинамики в изучении химических процессов. Основные термодинамические понятия и определения: система, термодинамические параметры, функции состояния, факторы интенсивности и экстенсивности. Системы открытые, закрытые, изолированные, гомогенные, гетерогенные, одно- и многокомпонентные. Процессы самопроизвольные и не самопроизвольные, равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые. Процессы при постоянном давлении и при постоянном объёме. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики). Абсолютная температура и эмпирическая шкала температур.

#### Первый закон термодинамики

Основные формулировки и аналитическое выражение первого закона термодинамики. Внутренняя энергия системы, её определение и свойства. Зависимость внутренней энергии от температуры и объёма. Теплота и работа как формы передачи энергии. Взаимные превращения теплоты и работы для различных процессов. Работа расширения идеального газа при различных процессах. Энтальпия, определение, свойства. Зависимость энтальпии от температуры. Расчёт изменения энтальпии при фазовых переходах, при изменении температуры и давления (идеальные и реальные системы). Теплоёмкость и её зависимость от температуры. Связь между теплоёмкостями при постоянном давлении и постоянном объёме.

Термохимия. Закон Гесса (на примере реакции описывающей эрозию мрамора и известняка) и следствия из него. Измерение и вычисление тепловых эффектов химических реакций. Стандартное состояние вещества и стандартные энтальпии (тепловые эффекты) реакций. Тепловые эффекты реакций в растворах. Энтальпии образования и энтальпии сгорания вещества на примерах реакций образования оксида серы (IV) при выплавке серных руд, при сжигании серосодержащих топлив, при образовании оксидов азота в двигателях самолётов и автомобилей. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.

Значение первого закона термодинамики для изучения процессов в живых системах.

#### Второй закон термодинамики

Формулировки второго закона термодинамики. Энтропия и её свойства. Расчёт изменения энтропии в различных процессах. Предсказание возможности и направленности химических процессов на примере реакций образования серной кислоты в атмосфере, а также реакций, протекающих при очистке дымовых газов от оксида серы (IV) известняком.

Фундаментальное уравнение Гиббса (объединённое уравнение первого и второго законов). Основные термодинамические функции: энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Расчёт изменений энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании различных процессов. Критерии самопроизвольного протекания процесса. Термодинамические потенциалы. Стандартные энергии Гиббса образования вещества. Таблицы термодинамических величин. Применение термодинамического метода в биологии.

Третий закон термодинамики (постулат Планка, теорема Нернста).

### **Применение термодинамики к фазовым равновесиям**

Основные понятия и определения (гомогенная и гетерогенная системы, компонент, степень свободы). Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса и его применение к фазовым равновесиям в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния воды и углекислого газа. Двухкомпонентные системы. Вид диаграммы состояния бинарной системы на примере системы NaCl - вода. Метод термодинамического анализа.

### **Термодинамика химического равновесия**

Условия равновесия химической реакции. Закон действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции, анализ условий равновесия и самопроизвольного протекания химической реакции. Обратимость химической реакции на примере равновесий в морской воде с участием растворённого углекислого газа. Связь константы равновесия химической реакции и энергии Гиббса. Расчёт константы равновесия по табличным значениям стандартных термодинамических величин. Связь между  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_N$ . Уравнение изобары Вант-Гоффа. Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси. Принцип Ле-Шателье на примере реакций фотосинтеза и процессов в почвах. Равновесия в реальных системах. Равновесия в гетерогенных системах. Особенности изучения химических равновесий в биохимических системах.

### **Растворы**

#### **Растворы неэлектролитов**

Определение понятия "раствор". Виды растворов. Межмолекулярное взаимодействие в растворах. Термодинамика процесса растворения. Растворы жидкость-газ. Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры, давления (закон Генри) и присутствия электролитов. Растворимость азота, кислорода и углекислого газа в живых организмах. Зависимость растворения от температуры на примерах растворения  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в воде.

Растворы летучих жидких веществ. Идеальные растворы. Давление насыщенного пара. Закон Рауля. Растворы с положительным и отрицательным отклонением от закона Рауля. Причины отклонений. Состав пара и жидкой фазы. Диаграмма состав - давление пара, состав - температура кипения. Законы Коновалова. Азеотропные смеси. Перегонка растворов летучих жидких веществ. Перегонка с паром. Распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Экстрагирование.

Растворы твёрдых веществ. Зависимость растворимостей твёрдых веществ от их природы и температуры. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов: относительное понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания раствора (без воды), повышение температуры кипения раствора (без воды). Криоскопия и эбуллиоскопия (очистка сточных вод от фенола вымораживанием). Антифризы.

Осмоз и осмотическое давление. Физическая сущность явления. Закон Вант - Гоффа. Роль осмоса в биологических процессах (тургор клеток и подъём жидкостей в капиллярах растений и др.) Обратный осмос (очистка сточных вод методом обратного осмоса). Опреснение воды.

### **Растворы электролитов**

Изотонический коэффициент, его связь со степенью диссоциации. Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Причины электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Сольватация (гидратация) ионов. Константа диссоциации слабого электролита и иона. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Ионная сила раствора.

Электростатическая теория Дебая - Гюккеля (без вывода) и её применение для расчёта среднего ионного коэффициента активности (первое, второе и третье приближения). Зависимость растворимости аминокислот и белков от ионной силы раствора. Полиэлектролиты.

### **Электропроводность растворов электролитов**

Удельная электропроводность и её зависимость от концентрации для слабых и сильных электролитов. Эквивалентная электропроводность и её зависимость от концентрации и разведения. Закон Кольрауша (без вывода) и подвижность ионов. Понятие о числах переноса ионов. Аномальная подвижность водородных ионов и гидроксид-ионов. Метод измерения электропроводности растворов электролитов и его применение. Кондуктометрия.

### **Электродные процессы. Электродвижущие силы**

Электрохимические цепи. Гальванические элементы. Схема и форма записи простейшего элемента. Скачок потенциала на границе металл - раствор. Контактный и диффузионный потенциал. Электродвижущие силы (ЭДС). Электродные потенциалы. Уравнение Нернста - уравнение зависимости ЭДС гальванического элемента от активностей ионов в растворе. Термодинамика гальванического элемента. Зависимость ЭДС от температуры. Связь константы равновесия с ЭДС. Классификация электродов: электроды первого и второго рода, газовые, окислительно-восстановительные, мембранный электрод, стеклянный электрод. Виды электрохимических цепей (гальванических элементов): химические, концентрационные, окислительно-восстановительные (примеры).

Применение метода ЭДС: определение термодинамических величин, среднего ионного коэффициента активности, рН растворов, потенциометрическое титрование. Роль мембранных и диффузионных потенциалов в биологических процессах.

Электрохимическая кинетика. Законы Фарадея. Выход вещества по току. Изменение потенциалов электродов при прохождении через гальванический элемент и электролизер электрического тока (явление поляризации потенциалов электродов). Стадийность в электрохимических процессах. Перенапряжение электрохимической стадии переноса электрического заряда через двойной электрический слой. Уравнение Тафеля. Перенапряжение концентрации (диффузии и химической стадии реакции). Уравнение перенапряжения диффузии. Перенапряжение восстановления водородных ионов на различных металлах. Предельный ток диффузии. Полярография. Особенности электролиза водных растворов и расплавов электролитов.

Электрическая коррозия металлов и методы защиты. Пассивность металлов. Ингибиторы коррозии. Экологические последствия коррозионных процессов.

Химические источники тока. Аккумуляторы. Роль электрохимии в народном хозяйстве.

### **Химическая кинетика и катализ**

Кинетика химических реакций. Предмет и метод химической кинетики. Основные понятия. Исходные и промежуточные реагенты. Конечные продукты химической реакции. Основной постулат химической кинетики (закон действующих масс). Константа скорости реакции, молекулярность и порядок реакции. Методы определения порядка реакции и константы скорости химической реакции.

Простые и сложные химические реакции. Кинетические уравнения необратимых

(односторонних) реакций нулевого, первого, второго и более высокого порядка. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант - Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её экспериментального определения.

Представления о сложных реакциях и их классификации. Анализ кинетических кривых последовательных реакций первого порядка. Обратимые реакции как частный случай последовательных реакций. Кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка.

Фотохимические и цепные реакции. Закон эквивалентности. Квантовый выход. Сенсибилизированные реакции. Фотосинтез растений. Хемоллюминесценция. Биоллюминесценция. Особенности кинетики цепных реакций. Свободные радикалы. Разветвлённые и неразветвлённые цепи реакций. Ингибиторы цепных реакций. Тепловой взрыв.

Значение фотохимических (фотосинтез) и радиационно-химических реакций в природе и химической промышленности. Фотохимическая экология атмосферы (фотохимия смога, парниковый эффект, роль озонового слоя).

Представление о теориях химической кинетики. Теория активных столкновений (ТАС). Физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса в рамках ТАС. Применение ТАС к бимолекулярным реакциям. Теория активированного комплекса (ТАК) - теория переходного состояния или теория абсолютных скоростей реакций. Основные положения и основные уравнения ТАК. Сравнение ТАС и ТАК для бимолекулярных реакций.

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Стадийность, лимитирующая стадия, роль диффузии и адсорбции. Кинетическая и диффузная области гетерогенного процесса.

Основные понятия катализа. Особенности и классификация каталитических процессов. Гомогенный и гетерогенный катализ на примере реакций разложения озона по "хлорному циклу" и по "азотному циклу". Механизм гомогенного катализа. Представления о механизме действия катализаторов. Отравление катализаторов. Важнейшие технические каталитические реакции. Ферменты как биокатализаторы. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

### **Поверхностные явления и адсорбция**

Поверхностные явления на границе жидкость-газ. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества, их адсорбция на границе раздела жидкость-газ. Уравнение Гиббса.

Адсорбция газов и паров на твёрдых телах. Адсорбционное равновесие. Изотерма, изобара, изохора адсорбции. Уравнение Ленгмюра и область его применимости. Уравнение Фрейндлиха - Бедекера. Адсорбенты: активированные угли, гели, цеолиты и др. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ и области его приложения. Зависимость адсорбции от температуры и свойств адсорбента и адсорбтива. Природа адсорбционных сил. Хемосорбция. Хроматография и её практическое применение.

Поверхностные явления на границе жидкость-жидкость и твёрдое вещество-жидкость. Смачивание и растекание. Их роль в жизни животных и растений. Адгезия и когезия. Капиллярные явления: капиллярное поднятие, капиллярная конденсация, их роль в водном балансе почв.

## **Коллоидные системы**

### **Введение**

Определение, основные задачи и направления коллоидной химии - области химической науки, изучающей условия возникновения, особые свойства и устойчивость дисперсных систем; значение поверхностных явлений в таких системах. Коллоидная



химия как научная основа оптимизации и интенсификации гетерогенных химико-технологических процессов, протекающих с участием дисперсных фаз; взаимосвязь коллоидной химии с другими химическими дисциплинами, с физикой, биологией, геологией, медициной. Коллоидная химия и защита окружающей среды. Краткий исторический обзор развития коллоидной химии.

### **Образование дисперсных систем**

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды, а также по размерам частиц. Лиофильные и лиофобные системы, сходство и различие между ними, растворами и дисперсиями высокомолекулярных соединений.

Конденсационные (физические и химические) способы образования лиофобных дисперсных систем. Основные представления об образовании и росте зародышей новой фазы. Образование дисперсных систем при диспергировании.

Лиофильные коллоидные системы - термодинамически стабильные ультрамикрорегетерогенные дисперсные системы. Критерий Ребиндера-Шукина самопроизвольного диспергирования объёмных фаз.

Образование дисперсных систем в природных условиях: образование аэрозолей при извержении вулканов, выветривание минералов и горных пород, глубинное выветривание, образование почвенного покрова.

### **Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем**

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Теория броуновского движения по Эйнштейну - Смолуховскому. Диффузия в коллоидных системах. Уравнение Эйнштейна. Диффузионные явления в гелях - явления ритмического образования осадков. Осмотические явления в коллоидных системах, их роль в биологических процессах.

Седиментация в дисперсных системах. Седиментационно-диффузионное равновесие Перрена-Больцмана; время установления равновесия.

Методы дисперсионного анализа. Седиментационный анализ полидисперсных систем. Константа седиментации. Распределение частиц по размерам. Определение удельной поверхности порошков.

Рассеяние и поляризация света в коллоидных системах. Эффект Фарадея-Тиндалля. Закон Релея и условия его применимости. Поглощение света в дисперсных системах. Применение закона Ламберта-Бера к мутным средам. Окраска коллоидных систем; окрашенные коллоиды в природе и технике, окраска минералов. Оптические методы исследования дисперсных систем (нефелометрия, турбидиметрия).

### **Электрические свойства коллоидных систем**

Образование и строение двойного электрического слоя (теории Гельмгольца, Гуи-Чепмена, Штерна, Грэма). Изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности для сильно и слабо заряженных поверхностей; влияние концентрации и заряда ионов электролита.

Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы протекания и оседания. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов. Методы определения электрокинетического потенциала.

Строение мицеллы. Влияние концентрации и природы электролита на величину и знак заряда коллоидных частиц. Основы ионного обмена. Лиотропные ряды. Изоэлектрическое состояние в дисперсных системах; методы определения изоэлектрической точки, роль обменной адсорбции в почвоведении, при химических способах водочистки.

Практическое значение электрокинетических явлений и их использование для разведки полезных ископаемых, осушение грунтов, в процессах интенсификации добы-

чи нефти.

### **Устойчивость дисперсных систем**

Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Седиментационная и агрегативная устойчивость систем. Нарушение агрегативной устойчивости вследствие протекания самопроизвольных процессов коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки, Общие представления о современной основы теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО).

Структурно-механический барьер по Ребиндеру. Коагуляция лиофобных зольей электролитами. Правило Шульце - Гарди. Порог коагуляции. Коагуляция смесью электролитов. Явление синергизма и антагонизма. Взаимная коагуляция коллоидных растворов. Коагуляция в системах, стабилизированных высокомолекулярными соединениями (ВМС) и поверхностно-активными веществами (ПАВ). Методы очистки промышленных растворов, основанные на изменении агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. Роль коагуляции в образовании вторичных месторождений полезных ископаемых.

### **Коллоидные свойства ВМС и их растворов**

Природные и синтетические ВМС. Строение макромолекул и их свойства. Гибкость молекул линейных полимеров и их наиболее вероятная форма в растворах. Набухание и растворение ВМС. Ограниченное и неограниченное набухание. Степень и скорость набухания. Влияние различных факторов на набухание. Полиэлектролиты. Термодинамика растворения ВМС. Влияние природы ВМС и растворителя на состояние макромолекул в растворе. Ассоциаты молекул. Возможность микрогетерогенности в растворах ВМС. Дисперсии ВМС. Применение в качестве стабилизатора дисперсных систем.

### **Системы с жидкой дисперсионной средой**

Суспензии, их полидисперсность. Стабилизация суспензий в водных и органических средах. Осаждение, фильтрация суспензий и использование коагулянтов, флокулянтов и ПАВ. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ.

Эмульсии, их классификация. Стабилизация эмульсий ПАВ, ВМС и порошками. Обращение фаз эмульсий. Определение типа эмульсий. Разрушение эмульсий. Деэмульгаторы. Эмульсии в природе, технике и химической технологии.

Пены, их стабилизация и разрушение. Интенсификация процессов, протекающих в пенообразных системах. Пенная флотация.

### **Системы с газообразной дисперсионной средой**

Аэрозоли: дымы, пыли, туманы. Получение, свойства и способы разрушения аэрозолей. Факторы стабилизации аэрозолей. Физические основы улавливания аэрозолей на фильтрах. Порошки, их текучесть, склонность к коагуляции. Физико-химические основы переработки порошков.

### **Системы с твердой дисперсионной средой.**

Факторы стабилизации в системах с твердой дисперсионной средой. Высокопористые материалы - адсорбенты и катализаторы. Пенопласты, пенобетон, пеностекло. Наполненные и закристаллизованные стекла и эмали. Наполненные полимеры. Металлические сплавы.

### **Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды.**

Методы разрушения и улавливания аэрозолей. Борьба с загрязнением атмосферы.

Способы очистки гидросферы (воды) от коллоидных загрязнений (коагуляция, флокуляция, фильтрование и ультрафильтрация, центрифугирование). Очистка воды от поверхностно - активных и различных токсичных водорастворимых загрязнений (пен-

ная сепарация, адсорбция, ионный обмен). Управление выпадением осадков загрязнений введением зародышевой кристаллизации. Солнобилизация.

Комплексные способы очистки воды, включающие микробиологическую очистку, гетерокоагуляцию и т.д.

### **Цель и задачи дисциплины, ее место в учебном процессе**

Приобретение студентами знаний основных законов физической и коллоидной химии.

Установление законов, определяющих возможность протекания химических реакций в интересующем направлении, их скорость, выход продуктов в зависимости от условий процесса и свойств, участвующих в нём веществ

Приобретение чёткого представления о теоретических и экспериментальных основах коллоидной химии, выделяя её особую роль как междисциплинарной науки, синтезирующей знания из смежных разделов химии, физики, биологии и других естественных наук.

Раскрытие коллоидно-химической основы охраны окружающей среды.

### **Цель и задачи лабораторного практикума**

Физическая и коллоидная химия, как и химия, вообще органически сочетает в себе теорию и эксперимент. Путём экспериментальных исследований физическая и коллоидная химия обогащается новыми фактами. Выводы из теоретических положений, в свою очередь, контролируются опытом. В связи с этим целью практикума является:

Закрепление знаний теоретических основ предмета и привитие студентам навыков экспериментальной работы.

Ознакомление с основными физико-химическими методами исследования, устройством и принципом работ современных приборов и установок и усвоение их.

Применение знаний в дальнейшей практической работе.

При выполнении лабораторных работ предусматриваются следующие формы отчётности:

- вступительный коллоквиум перед выполнением работы;
- выполнение учебных, контрольных заданий и оформление результатов лабораторной работы;
- заключительный коллоквиум по работе и соответствующему разделу теоретического курса.

### **Умения и навыки, приобретаемые студентами после освоения данной дисциплины**

После освоения учебной дисциплины студенты должны приобрести следующие умения и навыки:

Грамотно применять теоретические законы химии к решению конкретных задач.

Проводить расчёты выхода продуктов химической реакции.

Пользоваться современными справочниками термодинамических величин для расчёта константы равновесия и расчёта равновесий в сложных системах. Уметь делать грамотные оценки приближённых значений термодинамических величин (если такие данные отсутствуют).

Уметь использовать диаграммы состояния.

Вычислять кинетические параметры реакций (константы скорости, энергии активации), уметь составлять кинетические уравнения для задаваемого механизма ионического процесса.

Освоить методы обработки результатов экспериментальных измерений, используя графические и аналитические методы.

Научиться оформлять результаты экспериментальной работы в виде наглядных графических и цифровых материалов.

Уметь сделать соответствующие выводы и заключения на основе полученных экспериментальных данных.

Программа предусматривает знание студентами сведений по теории химических процессов, основ курсов общей и неорганической химии, аналитической химии и органической химии, биологии, основных разделов курса физики, основ высшей математики.

### Межпредметные связи в содержании курса

#### Перечень дисциплин, повторение разделов которых необходимо для усвоения данного курса

№ п/п	Дисциплина	Содержание разделов (учебные темы)
1.	Физика	Механика (скорость, ускорение, угловая скорость и угловой момент, сила, работа, закон Ньютона). Электричество (закон Кулона, диэлектрическая проницаемость).
2.	Математика	Логарифмы. Экспоненты и степени. Линейная функция. Квадратичная функция. Среднее арифметическое и среднее геометрическое значения. Площади и объемы. Дифференциальное исчисление. Интеграл.
3.	Общая и неорганическая химия	Теория электролитической диссоциации. Растворы. Электролиз. Кинетика химических реакций.
4.	Аналитическая химия	Произведение растворимости. Константа диссоциации. Ионное произведение воды.

### Основные формы организации учебного процесса

#### Рабочий план

Дисциплина	Курс	Семестр	Лекции (часы)	Лабораторные работы (часы)	Контрольная работа	Экзамен
«Физическая и коллоидная химия»	2	3	18	8	+	+

**Лекции** – систематическое, последовательное, как правило, монологическое изложение преподавателем учебного материала теоретического характера. На лекциях:

- даются основные, опорные понятия
- рассматриваются фундаментальные мировоззренческие теории и законы
- определяется место физической и коллоидной химии среди других наук
- показывается ее необходимость для профессиональной деятельности эколога
- дается краткий обзор новейших достижений в физической и коллоидной науке

**Внимание!** Для подготовки к лекциям следует прочитать материал лекции по любому из рекомендованных в списке литературы учебников. Это поможет Вам продуктивно воспринимать лекцию, хорошо ее конспектировать. У Вас наверняка появятся вопросы к лектору, что будет также способствовать усвоению материала.

После лекции, ее конспект надо внимательно проработать, непонятные места попытаться уяснить с помощью учебников. Если Вы не сможете самостоятельно найти ответы на возникшие вопросы, можно обратиться к лектору или преподавателю на занятиях.

**Лабораторные работы.** В процессе выполнения лабораторных работ Вы приобретете: навыки работы с оборудованием и реактивами; научитесь экспериментально определять некоторые величины, строить графики на основе полученных данных, находить по ним необходимые параметры, рассчитывать ошибку эксперимента и объяснять отклонения от теоретического параметра, делать соответствующие выводы, анализировать результаты.

К лабораторным работам необходимо готовиться по методическим указаниям к практикуму. Необходимо прочитать все, что касается текущей лабораторной работы. Проработать теоретическую часть, ход выполнения эксперимента. В тетрадь необходимо занести все, что касается текущего практикума:

- название работы
- цель работы
- используемые реактивы и оборудование
- краткий ход выполнения работы
- подготовить таблицы и максимально их заполнить
- записать математически формулы, в которые Вы будете подставлять экспериментальные данные
- ответить на вопросы, которые даются в конце лабораторной работы.

**Практикум считается сданным только после того, как Вы объясните полученные результаты и ответите на вопросы в конце лабораторных работ.**

**Самостоятельная работа** – очень важный вид учебной деятельности, которым нельзя пренебрегать.

В пособии, кроме программы физической и коллоидной химии, списка обязательной и дополнительной литературы, будут кратко рассмотрены теоретические вопросы, даны алгоритмы и примеры решения задач, варианты контрольных работ для самостоятельного решения.

Одна из целей этого пособия – помочь Вам сориентироваться в материале нашего курса, спланировать свою работу по подготовке к лекциям, лабораторным занятиям, и, наконец, к экзамену. Обращаем Ваше внимание на то, что постоянная, систематическая самостоятельная работа будет способствовать усвоению знаний. Не оставляйте без ответов все возникающие у Вас вопросы. Коллектив преподавателей готов помочь Вам с ними разобраться и дать нужный совет. Не оставляйте на завтра то, что можно сделать сегодня!

**Контрольная работа.** Это письменная проверка Ваших знаний. Вам будет предложена контрольная работа, состоящая из трех теоретических вопросов и семи практических заданий.

**Экзамен.** На курс заканчивается письменным экзаменом. Вам будет предложен билет из 5 вопросов из изучаемых разделов. Продолжительность экзамена три часа. В пособии в конце каждого раздела будет дан перечень вопросов выносимых на экзамен. Если Вы плодотворно работали в течение семестра, подготовка к экзамену будет заключаться в основном в повторении изученного материала.

**Примерный вариант экзаменационного билета**

1. Первый закон термодинамики. Математическое выражение первого закона термодинамики.
2. Образование раствора электролита и взаимосвязь между его частями. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
3. Катализ. Особенности и классификация каталитических процессов. Носители и промоторы. Отравление катализаторов. Гомогенный и гетерогенный катализ.
4. Термодинамика электрохимического элемента. Уравнение Нернста.
5. Оптические и молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Эффект Фарадея-Тиндаля. Броуновское движение. Седиментация и равновесие.

### Тематический план лекций

№ п/п	Наименование тем	Содержание	Объем в часах
1.	<p>Введение. Химическая термодинамика.</p> <p>Термодинамика химического равновесия.</p> <p>Фазовые равновесия.</p>	<p>Предмет и содержание данного курса.</p> <p>Основные понятия химической термодинамики. Энергия и ее виды. Теплота и работа. Теплоемкость.</p> <p>Первый закон термодинамики. Понятие о внутренней энергии системы. Энтальпия. Частные случаи уравнения первого закона. Работа различных процессов. Приложение первого закона к химии (термохимия). Закон Гесса и вытекающие из него следствия. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.</p> <p>Второй закон термодинамики. Энтропия. Понятие о термодинамической вероятности. Уравнение Больцмана. Обратимые и необратимые процессы. Предсказание возможности и направления протекания реакции. Математическое выражение второго закона термодинамики. Абсолютная энтропия.</p> <p>Термодинамические потенциалы Гиббса и Гельмгольца. Условия самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия.</p> <p>Закон действующих масс. Константы химического равновесия и связь между ними. Изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции между идеальными газами. Уравнения изотермы, изобары и изохоры химической реакции. Смещение химического равновесия. Зависимость константы химического равновесия от температуры (уравнение Вант-Гоффа).</p> <p>Условия равновесия между фазами. Правило фаз. Фазовые равновесия однокомпонентных систем. Диаграмма состояния чистого вещества. Диаграмма состояния двухкомпонентных систем.</p>	5
2.	<p>Растворы не-электролитов и электролитов</p>	<p>Общая характеристика растворов. Термодинамика процесса растворения. Растворы летучих жидких веществ. Идеальные растворы. Закон Рауля. Диаграммы состав–давление пара, состав–температура кипения. Законы Коновалова. Азеотропные смеси. Распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями.</p> <p>Растворы летучая жидкость–нелетучее вещество. Свойства разбавленных растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия. Осмос. Закон Вант-Гоффа. Роль осмоса в биологических процессах.</p>	3

		Теория электролитической диссоциации. Изотонический коэффициент, его связь со степенью диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Сольватация ионов. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая–Гюккеля. Активность, коэффициент активности, ионная сила раствора. Удельная и эквивалентная электропроводность. Закон Кольрауша. Подвижность ионов. Числа переноса.	
3.	Химическая кинетика и катализ	Кинетика химических реакций. Основные понятия. Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции. Простые и сложные реакции. Элементарный химический акт. Порядок и молекулярность. Константа скорости реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Цепные реакции. Фотохимические и радиационно-химические реакции. Катализ. Каталитические процессы. Роль адсорбции в катализе.	2
4.	Электрохимия	Предмет электрохимии. Равновесные электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Равновесные электродные потенциалы. Скачки потенциала на границах фаз в электрохимических системах. Строение двойного электрического слоя. Стандартные электродные потенциалы. Типы электродов. Электрохимические цепи. Измерение ЭДС. Электрохимическая кинетика. Законы Фарадея. Поляризация электродов. Перенапряжение. Электрохимическая коррозия металлов и методы защиты. Химические источники тока. Аккумуляторы.	2
5.	Поверхностные явления и адсорбция	Поверхностные явления на границе жидкость–газ. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества. Уравнение Гиббса. Адсорбция газов и паров на твердых телах. Адсорбенты. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция. Поверхностные явления на границе жидкость–жидкость и твердое тело–жидкость. Смачивание и растекание. Адгезия и когезия. Капиллярные явления. Адсорбция из смесей. Иониты, ионообменная адсорбция. Методы измерения адсорбции. Использование явления адсорбции в технологических процессах.	2
6.	Коллоидные системы	Характеристика коллоидно-дисперсных систем. Классификация по степени дисперсности и по агрегатным состояниям. Лиофобные и лиофильные системы. Оптические и кинетические свойства	4



		<p>коллоидных систем. Электрические свойства коллоидных систем. Электрокинетический потенциал. Строение коллоидных частиц. Методы получения коллоидных растворов. Устойчивость и коагуляция лиофобных золей. Кинетика коагуляции. Теория коагуляции.</p> <p>Растворы высокомолекулярных соединений (РВМС).</p> <p>Системы с твердой, жидкой и газообразной дисперсионной средой.</p>	
--	--	--	--

#### Тематический план лабораторных занятий

№ п/п	Наименование	Объем в часах
1.	Измерение тепловых эффектов химических процессов	2
2.	Кинетика реакций в растворе. Изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом.	2
3.	Определение концентрации бромид-ионов в растворе с помощью бромселективного электрода.	2
4.	Получение, свойства, коагуляция и стабилизация дисперсных систем.	2

## РАЗДЕЛ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**Ключевые слова (понятия).** Система. Типы систем (изолированная, открытая, закрытая). Термодинамическое состояние. Термодинамический процесс. Типы процессов. Теплота и работа и их эквивалентность. Внутренняя энергия системы. Первый закон термодинамики и его аналитическое выражение, приложение к идеальным газам. Теплоемкость. Работа расширения идеального газа в основных термодинамических процессах. Энтальпия. Тепловые эффекты химических процессов. Закон Гесса и его основные следствия. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (закон Кирхгофа). Второй закон термодинамики. Энтропия. Третий закон термодинамики. Термодинамический потенциал. Химический потенциал. Закон действующих масс. Константа химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции. Уравнение изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье – Брауна

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

1. основные термины и определения, используемые при изучении химической термодинамики;
2. формулировки первого закона термодинамики, его математическую запись и физическую интерпретацию;
3. практическое использование первого закона термодинамики в химии (закон Гесса и уравнение Кирхгофа);
4. формулировки второго закона термодинамики;
5. физический смысл функции энтропия ( $S$ ), вычисление изменения энтропии;
6. формулировку третьего начала термодинамики, определение абсолютного значения энтропии;
7. использование изобарно-изотермического потенциала Гиббса ( $G$ ) и изохорно-изотермического потенциала Гельмгольца ( $F$ ) для предсказания направления протекания процесса в закрытой системе;
8. смысл понятия химический потенциал ( $\mu$ );
9. умение записывать закон действующих масс для различного типа реакций;
10. умение рассчитывать константу химического равновесия, а также равновесную и исходную концентрацию вещества по имеющимся данным;
11. умение анализировать влияние различных факторов на состояние химического равновесия.

В этом разделе после рассмотрения основных положений химической термодинамики будет показано, каким путем можно рассчитать тепловые эффекты различных химических процессов, происходящих в природе, в живых организмах и в различных технологических процессах; определить направление протекания и условия равновесия любого физико-химического процесса.

**После усвоения содержания раздела Вы можете:**

1. рассмотреть возможности химической термодинамики и определить систему как основной объект термодинамики;
2. уяснить особенности равновесных и обратимых процессов, роль температуры в равновесии (нулевой закон термодинамики);
3. ознакомиться с определением функций состояния и их свойствами: внутренней энергией, энтальпией, а также связью между ними;
4. выразить на основе первого закона термодинамики тепловой эффект химиче-

- ской реакции через внутреннюю энергию и энтальпию, а также теплоемкость при постоянном давлении или объеме;
5. рассмотреть закон Гесса и его следствия, использовать их для определения тепловых эффектов химических процессов;
  6. рассмотреть способы расчета теплового эффекта при любой температуре на основе закона Кирхгофа;
  7. уяснить сущность второго начала термодинамики, статическую и термодинамическую природу энтропии и получить фундаментальное уравнение термодинамики;
  8. рассмотреть способы описания процессов в неизолированных системах путем введения понятий об энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, определяющих ту часть энергии, которая передается среде и позволяющих выразить критерии самопроизвольных и равновесных процессов;
  9. найти абсолютное значение энтропии, используя постулат Планка и тепловую теорему Нернста, характеризующие третье начало термодинамики;
  10. определить направление химической реакции в условиях, отличных от равновесных (уравнение изотермы реакции) и при изменении температуры (уравнения изобары и изохоры реакции).

**Термодинамика** изучает законы, которые отражают суть процессов обмена энергии между системой и окружающей средой. **Химическая термодинамика** изучает превращение энергии в химических процессах и энергетические характеристики веществ. Необходимо отметить, что классическая термодинамика не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов; изучает только макроскопические системы и в ней отсутствует понятие «время».

### Основные понятия термодинамики

Объектом изучения термодинамики являются различные термодинамические системы.

**Термодинамической системой** называется совокупность тел, находящихся в тепловом и механическом взаимодействии между собой, и отделенных от окружающей среды некоторой реальной или воображаемой границей раздела. **Окружающая среда** – это то, что находится в прямом или косвенном контакте с системой. Считают, что окружающая среда имеет такой большой размер, что отдача или приобретение ею теплоты не изменяет ее температуру.

По способности обмениваться с окружающей средой веществом и энергией следует различать закрытые, открытые и изолированные системы. Система называется **закрытой**, если она не обменивается с окружающей средой веществом. В этом случае обмен возможен лишь энергией. Примером закрытой системы может служить запаянная ампула с жидкостью, баллон с газом и др. Если система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, то она носит название **изолированной**. **В открытых системах** допускается обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией. Примером открытой системы является живой организм.

По количеству фаз различают гомогенные и гетерогенные системы.

**Гомогенная система** – это система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы (фазы). **Гетерогенная система** – это система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы (фазы). **Фаза** – это часть гетерогенной системы, отделен-

ная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми физическими свойствами во всех ее точках.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её **термодинамическое состояние**. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, называются **параметрами состояния**. Опытным путем установлено, что для однозначной характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число параметров, называемых **независимыми**; все остальные параметры рассматриваются как **функции независимых параметров**. В качестве независимых параметров состояния обычно выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру, давление, концентрацию и т.д.

Различают **экстенсивные** (емкостные) и **интенсивные** свойства системы. Первые количественно пропорциональны массе: вес, общий объем системы, вторые, численно не зависят от массы: температура ( $T$ ), давление ( $p$ ), мольный объем ( $V_m$ ).

Термодинамические функции делят на **функции состояния** и **функции перехода**. Значение функций состояния зависит только от начального и конечного состояния системы. Значение функций перехода зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы.

Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменения хотя бы одного параметра состояния) есть **термодинамический процесс**.

**Обратимый процесс** – это процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В тех случаях, когда система не может вернуться в начальное состояние, процесс будет **необратимым**.

**Равновесный процесс** – это процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний. Равновесное состояние – это такое состояние, которое принимает система после окончания всех самопроизвольных процессов и которое длительно сохраняется во времени и не обусловлено протеканием какого-либо внешнего процесса. Понятие такого процесса является абстракцией, ибо в действительности таких процессов не бывает. Они могут быть лишь приближенно равновесными и тем справедливее, чем медленнее они протекают.

**Круговой процесс** – это процесс, в котором конечное состояние совпадает с начальным состоянием системы.

**Энергия** – это мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Различают *потенциальную энергию*, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и *кинетическую энергию*, обусловленную изменением положения тела в пространстве.

**Внутренняя энергия термодинамической системы ( $U$ )** равна сумме кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих данную систему (без учета кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве).

Переход энергии от системы к окружающей среде и наоборот происходит в виде **теплоты ( $Q$ )** и в виде **работы ( $W$ )**. **Теплота** – это форма передачи энергии от одной системы к другой путём хаотического движения частиц. **Работа** – это форма передачи энергии путём упорядоченного движения частиц. Следует обращать внимание на зна-

ки, приписываемые теплоте и работе. Работа считается положительной, если ее совершает система. С этой точки зрения, работа расширения – положительна, сжатия – отрицательна. При учете знаков теплоты следует помнить, что в термодинамической системе отсчета положительной считается теплота, сообщаемая системе.

### Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики представляет собой закон сохранения энергии и является одним из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии). Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем некоторые формулировки первого закона термодинамики:

1. Полная энергия изолированной системы постоянна;
2. Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).
3. Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно. Переход ее осуществляется из одного вида в другой в строго эквивалентных количествах.

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой  $Q$ , работой  $W$  и изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ :

**Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.**

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Работу  $\delta W$  в термодинамике часто определяют в виде двух составляющих:  $\delta W = PdV + \delta W'$ , где  $PdV$  – работа расширения системы (ее называют механической работой) а  $\delta W'$  – полезная работа (в это понятие включается работа электризации, намагничивания и др.). Возможно проведение процесса без совершения полезной работы. Системы, не совершающие полезную работу, получили название простых систем. К их числу относится, в частности, идеальный газ. Для случая простых систем уравнение, выражающее первое начало термодинамики, приобретает следующий вид:

$$dU = \delta Q - PdV$$

Одна из важнейших задач термодинамики является вычисление теплоты и работы процессов. Работу расширения можно вычислять в тех случаях, когда известно уравнение состояния системы, представляющей собой функциональную зависимость между ее параметрами: давлением  $P$ , объемом  $V$  и температурой  $T$ . Наиболее простым является уравнение состояния идеального газа ( $PV = RT$ ) применимое для газов, находящихся при низких давлениях и высоких температурах. Известны и другие уравнения состояния, более точно передающие зависимость между параметрами реальных систем. Однако вследствие своей сложности и громоздкости они используются сравнительно редко.

Теплота процесса может быть вычислена, если известна теплоемкость системы, определяемая следующим соотношением:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Так как может существовать практически неограниченное число всевозможных реальных и воображаемых процессов и каждому из них отвечает своя теплоемкость, то

общее число теплоемкостей также должно быть очень большим. Из них особое место занимают теплоемкость при постоянном объеме, представляющая собой отношение теплоты, получаемой системой при постоянном объеме, к вызываемому этой теплотой повышению температуры:

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

и теплоемкость при постоянном давлении, определяемая подобным отношением.

Для идеального газа разность теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме равна универсальной газовой постоянной:

$$C_p - C_V = R \quad (1.6)$$

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы, совершаемой системой при различных термодинамических процессах.

### 1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ; $\Delta V = 0$ ).

Поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса получаем:

$$PdV = 0; Q_V = \Delta U.$$

### 2. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ; $U = \text{const}$ ; $\Delta U = 0$ ).

Работу расширения 1 моль идеального газа вычисляет по формуле

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### 3. Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ ).

$$Q_p = \Delta U - P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Введем новую функцию состояния системы – **энтальпию (H)**, тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:  $H = U + PV$ .

Тогда

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

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

Так как энтальпия функция состояния, то для любого процесса

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Если реакция протекает в закрытой системе при постоянной температуре с участием газообразных веществ, то справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона  $\Delta(pV) = \Delta nRT$ . Следовательно,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Данное уравнение можно использовать, например, для расчета теплового эффекта реакции при  $V = \text{const}$  и  $T = 298\text{K}$

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298}^0 - \Delta nRT,$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект при  $P = \text{const}$ ,  $\Delta n$  – изменение числа моль газообразного вещества ( $\Delta n = \sum (n_i)_{\text{кон.}} - \sum (n_i)_{\text{исх.}}$ ). Если  $\Delta n$  не равно 0 и в реакции принимают участие жидкие и твердые вещества, то конденсированной фазой можно пренебречь и использовать данное уравнение.

## Термохимия

Как известно, большинство химических реакций сопровождаются выделением (**экзотермические реакции**) либо поглощением (**эндотермические реакции**) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

**Тепловой эффект (теплота) химической реакции** – это количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – **термохимии**.

Основным законом термохимии является **закон Гесса**, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

**Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.**

Выше было показано, что изменение энтальпии  $\Delta H$  (тепловой эффект изобарного процесса  $Q_P$ ) и изменение внутренней энергии  $\Delta U$  (тепловой эффект изохорного процесса  $Q_V$ ) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд **следствий из закона Гесса**:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье – Лапласа).

2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.

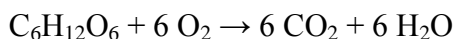
4. Тепловой эффект химической реакции в общем виде равен разности алгебраических сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр. пр.}} - \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр. ис.}}$$

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности алгебраических сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H = \sum \nu_i \Delta H_{\text{сгор. ис.}} - \sum \nu_i \Delta H_{\text{сгор. пр.}}$$

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):



$$\Delta H = \left[ \Delta H_{обр}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{обр}(\text{CO}_2) \right] - \left[ \Delta H_{обр}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \right]$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения теплот различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают  $\Delta H^\circ_{298}$  и  $\Delta U^\circ_{298}$  соответственно.

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на  $\Delta H$  и  $\Delta U$  реакции обычно пренебрегают. Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгофа:

**Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.**

$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p$$

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = C_{v2} - C_{v1} = \Delta C_v$$

Для химического процесса изменение теплоемкости задается изменением состава системы и рассчитывается следующим образом:

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{pi} \text{прод.} - \sum \nu_i C_{pi} \text{исх.}$$

$$\Delta C_v = \sum \nu_i C_{vi} \text{прод.} - \sum \nu_i C_{vi} \text{исх.}$$

Если проинтегрировать дифференциальную форму закона Кирхгофа от  $T_1$  до  $T_2$ , считая  $\Delta C_p$  ( $\Delta C_v$ ) не зависящим от температуры, получим интегральную форму закона Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1)$$

Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов  $\Delta H^\circ_{298}$  и  $\Delta U^\circ_{298}$ , получим:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 (T - 298)$$

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \Delta C_v^0 (T - 298)$$

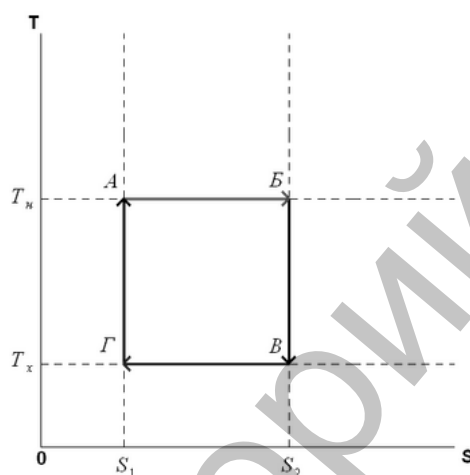
### Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики, как и первый закон, является постулатом. Он устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов. Необходимо отметить, что второе начало термодинамики имеет ограниченную область применения: оно применимо лишь к макроскопическим системам.

Исторически второй закон термодинамики обычно связывают с именем Клаузиуса, который одним из первых сформулировал его и проанализировал количественную сторону (1850 г.). К этому открытию Клаузиус пришел в результате всесто-



ронного изучения работ Сади Карно. В 1824 г. французский военный инженер Карно, рассуждая о тепловых процессах в применении к техническим машинам, сделал интересный вывод. Он показал, что при работе тепловой машины по циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат (этот цикл впоследствии был назван его именем) — см. рис. 1, коэффициент полезного действия не зависит от рабочего вещества машины, а определяется только разностью температур тел, между которыми происходит перенос «теплорода». Таким образом, Карно впервые сформулировал этот принцип, несмотря на то, что его доказательство было построено на неправильной теории теплорода. Клаузиус показал, что теорема Карно может быть доказана без теории теплорода, если ввести новый закон (в виде постулата): «Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому». Здесь главный смысл утверждения заключен в слове «самопроизвольно».



**Рис. 1 Цикл Карно**

Цикл Карно состоит из четырех обратимых процессов (рис.1):

1) Фаза А→Б. Рабочее тело с температурой, равной температуре нагревателя, приводится в контакт с нагревателем. Нагреватель сообщает рабочему телу  $Q_1$  тепла в изотермическом процессе (при постоянной температуре), при этом объем рабочего тела увеличивается;

2) Фаза Б→В. Рабочее тело отсоединяется от нагревателя и продолжает расширяться адиабатически (без теплообмена с окружающей средой). При этом его температура уменьшается до температуры холодильника.

3) Фаза В→Г. Рабочее тело приводится в контакт с холодильником и передает ему  $Q_2$  тепла в изотермическом процессе. При этом объем рабочего тела уменьшается.

4) Фаза Г→А. Рабочее тело адиабатически сжимается до исходного размера, и его температура увеличивается до температуры нагревателя.

Для машины, работающей по циклу Карно за счет разницы теплот, получаемой из теплоотдатчика ( $Q_1$ ) и отдаваемой теплоприемнику ( $Q_2$ ) (рис.2), можно записать следующее соотношение:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

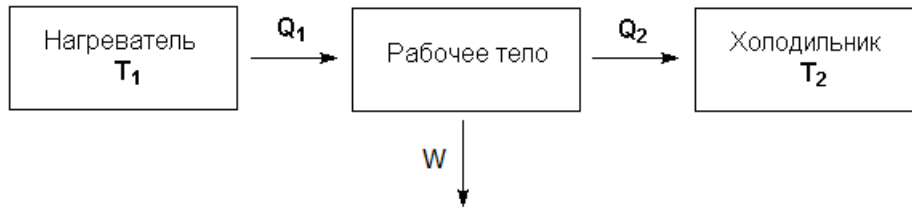


Рис. 2 Схема тепловой машины

Отношение работы  $W$ , совершенной тепловой машиной, к количеству теплоты  $Q_1$ , полученному от нагревателя, называется термодинамическим коэффициентом полезного действия (КПД) машины  $\eta$ . Это выражение справедливо для обратимых процессов. Для необратимо работающей тепловой машины данное уравнение преобразуется в неравенство:

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

В общем случае, для любых процессов можно записать:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Это соотношение является одной из форм математической записи второго закона. Оно наглядно иллюстрирует качественную формулировку Клаузиуса: самопроизвольный переход теплоты в отсутствие всякой работы может происходить только от систем более нагретых к менее нагретым.

Осуществив ряд преобразований последнего выражения, получим:

$$\sum \left( \frac{\delta Q_i}{T_i} \right) = 0$$

Это выражение для любого цикла может быть заменено интегралом по замкнутому контуру:

$$\oint \left( \frac{\delta Q_i}{T_i} \right) = \oint dS = 0$$

Если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции состояния; эта функция была введена Клаузиусом в 1865 году и получила название **энтропии S**:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Это выражение является определением новой функции состояния – энтропии и математической записью второго начала термодинамики для обратимых процессов.

В необратимых процессах  $Q_{\text{необр.}} < Q_{\text{обр.}}$ . Это неравенство можно получить, используя соотношение  $W_{\text{необр.}} < W_{\text{обр.}}$ , уравнение первого закона термодинамики и свойство внутренней энергии, как функции состояния. Тогда для необратимых процессов равенство следует заменить неравенством:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

В общем случае для любых процессов можно записать:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Это соотношение является общим выражением второго закона термодинамики и называется неравенством Клаузиуса.

Следует подчеркнуть, что второй закон имеет очень много формулировок. Условно их можно классифицировать на две категории. Постулаты первой категории отражают неравноценность теплоты и работы, как форм передачи энергии. Они возникли в результате анализа тепловых машин. К ним, помимо уже упомянутой формулировки Клаузиуса, относятся постулаты Томсона и Планка и другие формулировки.

1. **Томсон:** «Невозможно превратить в работу теплоту какого-либо тела, не производя никакого другого действия, кроме охлаждения этого тела» (главный смысл утверждения заключается в словах: «не производя, никакого действия, кроме охлаждения»).

2. **Планк:** «Невозможно построить периодически действующую машину, которая не производит ничего другого, кроме поднятия груза и охлаждения резервуара теплоты» (главный смысл утверждения заключен в словах «периодически действующую»).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

4. Невозможно построить машину, все действия которой сводились бы к производству работы за счет охлаждения теплового источника (вечный двигатель второго рода).

В формулировках второй категории отражено иное направление использования принципа второго начала. Центр внимания в них сосредоточен на энтропии и ее свойствах. Ниже приведены примеры различных форм постулатов.

«Энтропия является однозначной функцией состояния».

«Абсолютная температура является фактором интенсивности теплоотдачи, а энтропия является фактором экстенсивности теплоотдачи».

Итак, второй закон – постулат. Постулируются следующие положения: существует некоторая функция – энтропия, определяемая соотношением  $dS \geq \delta Q/T$  и обладающая следующими свойствами: а) энтропия – функция состояния, б) энтропия — аддитивна. Обычно добавляется и третье свойство: в изолированной системе  $dS \geq 0$ , хотя по своему содержанию оно не постулируется, а является следствием выше рассмотренных положений.

Таким образом, в **изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии, а равновесию соответствует максимальное значение энтропии.**

Из второго закона термодинамики  $TdS \geq \delta Q$ . Подставив данное выражение в математическую запись первого закона термодинамики ( $\delta Q = dU + \delta W$ ) получим фундаментальное уравнение термодинамики, объединяющее первый и второй законы.

$$TdS \geq dU + \delta W$$

Формулировка объединенного закона:

**в любой изолированной системе полная энергия остается постоянной, а полная энтропия со временем только повышается.**

Рассмотрим приложение второго начала термодинамики для расчета изменения энтропии в различных термодинамических процессах.

**1. Адиабатический процесс.** Так как данный процесс осуществляется без теплообмена, то

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0; S = const.$$

Таким образом, квазистатический адиабатический процесс является изоэнтروпийным процессом (процессом с постоянной энтропией).

**2. Изотермический процесс.** Для изотермического процесса с идеальным газом теплота равна работе. Следовательно,  $\delta Q = \delta W = PdV$ .

Используя уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

При постоянной температуре протекают так называемые фазовые превращения первого рода: плавление, испарение, возгонка. Равновесное проведение таких процессов требует и сохранения постоянства давления. Так как в данном случае  $P = const$ , то  $Q_p = \Delta H$ , поэтому изменение энтропии веществ, связанное с фазовыми переходами (ф.п.) рассчитывают по формуле:

$$\Delta S_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$$

**3. Изохорный процесс.** Используя теплоемкость изохорного процесса, получим выражение для изменения энтропии:

$$\delta Q = C_v dT; dS = C_v \frac{dT}{T}; \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**4. Изобарный процесс.** В этом процессе теплоту можно определить, используя значение теплоемкости при постоянном давлении, вследствие чего энтропия может быть найдена по уравнению:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Важнейшее свойство энтропии как функции состояния позволяет рассчитать ее изменение и в более сложных процессах. Например, изменение энтропии при произвольном изменении параметров 1 моль идеального газа от  $P_1, V_1, T_1$  и до  $P_2, V_2, T_2$  можно найти следующим образом:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}; \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}; \Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

### Статистическое объяснение второго закона термодинамики.

#### Энтропия и вероятность

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термоди-

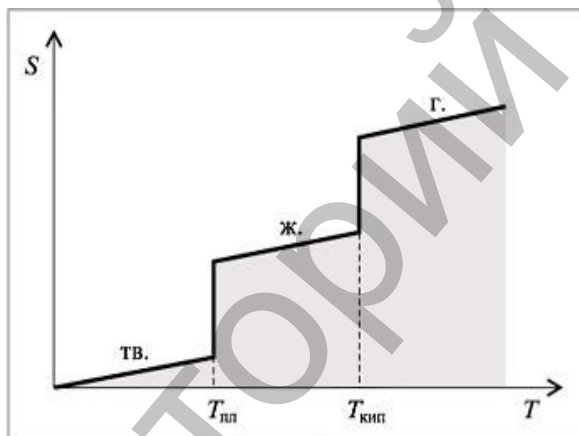
намики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы Л.Больцманом в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние. Таким образом, энтропия есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией  $S$  и термодинамической вероятностью  $W$  выражается уравнением Больцмана:

$$S = k \ln W$$

где  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>).

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

**Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.**



**Рис. 3** Качественная зависимость энтропии ионного кристалла от температуры

Приведенный график (рис.3) демонстрирует, что энтропия жидкости гораздо выше, чем энтропия твердого тела, а энтропия газа выше, чем энтропия соответствующей жидкости. Следовательно, жидкость самопроизвольно испаряется, так как переходит в состояние с большей энтропией, т. е. наиболее вероятное. Это означает, что с точки зрения второго закона термодинамики жидкостью быть более выгодно, чем твердым телом, а газом – выгоднее, чем жидкостью.

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

### **Абсолютная энтропия. Третий закон термодинамики**

В отличие от внутренней энергии и энтальпии для энтропии можно определить абсолютное значение. Опытные данные показали, что теплоемкости всех веществ вблизи абсолютного нуля резко падают до ничтожно малых величин. Результатом обобщения экспериментальных данных была **тепловая теорема Нернста** (1906 г.):

**Вблизи абсолютного нуля все процессы протекают без изменения энтропии или эти изменения ничтожно малы.**

Определение абсолютного значения энтропии стало возможным после того, как Планк (1911 г.) сформулировал свой постулат, носящий название **третьего закона термодинамики**.

**Энтропия совершенного кристалла при абсолютном нуле равна нулю. При абсолютном нуле достигается полная упорядоченность.**

Необходимо отметить, что третье начало термодинамики не относится к стеклам, растворам, дефектным кристаллам.

Для вычисления абсолютного значения энтропии какого-либо вещества необходимы экспериментальные данные по теплоемкости, определенные при возможно более низких температурах и теплоты фазовых переходов. Если они известны, то абсолютное значение энтропии может быть вычислено по следующей формуле:

$$S = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{P,ТВ}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{жл}} \frac{C_{P,Ж}}{T} dT + \frac{\Delta H_{жл}}{T_{жл}} + \int_{T_{жл}}^T \frac{C_{P,ГАЗ}}{T} dT.$$

### Термодинамические потенциалы

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: **изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)** и **изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)**.

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Если для изолированных систем ( $\Delta H = 0$ ) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы  $\Delta S$ . Для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ( $S = 0$  либо  $S = \text{const}$ ) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии  $\Delta H$ . Для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет общий **принцип минимума свободной энергии**:

**Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.**

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях, свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического ( $\Delta G$ ) либо изохорно-изотермического ( $\Delta F$ ) потенциалов (свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Для их расчета используют следующие формулы:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

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

Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

**Необратимому процессу (самопроизвольной реакции) соответствует отрицательное изменение свободной энергии ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta F < 0$ ). Если изменение свободной энергии равно нулю, то начальное и конечное состояния существуют в равновесии. Если изменение свободной энергии больше нуля, то самопроизвольно идет обратная реакция.**

Влияние температуры и давления на энергию Гиббса отражают формулы следующие формулы:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \quad ; \quad \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V$$

Для расчета свободной энергии 1 моль идеального газа при температуре  $T$  и давлении  $P$  используют формулу:

$$G_T^P = G_T^0 + RT \ln P,$$

где  $G_T^0$  – стандартная величина энергии Гиббса ( $P = 1$  атм.).

### Химические потенциалы

Если реакция протекает в открытой системе, то изменяется состав и масса компонентов, что влияет на состояние участников реакции и системы в целом, поэтому энергия Гиббса и энергия Гельмгольца для открытых систем будут зависеть как от внешних условий ( $T$ ,  $P$  или  $V$ ), так и от природы и количества веществ, составляющих систему. Следовательно, в случае, если состав системы изменяется во времени (т.е. в системе протекает химическая реакция), необходимо учесть влияние изменения состава на величину свободной энергии системы. Введем в некоторую систему бесконечно малое количество  $dn_i$  молей  $i$ -го компонента; это вызовет бесконечно малое изменение термодинамического потенциала системы. Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно малому количеству компонента, внесенному в систему, есть химический потенциал  $\mu_i$  данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i}\right)_{P,T} \quad ; \quad \mu_i = \left(\frac{dF_i}{dn_i}\right)_{V,T}$$

Химический потенциал компонента идеального газа или раствора связан с его парциальным давлением или концентрацией (мольной долей) следующими соотношениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad ; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad ; \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i$$

Здесь  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал компонента ( $P_i = 1$  атм.,  $\chi_i = 1$ ;  $C_i = 1$  моль/л).

В реальных газах и растворах должен быть учтен весь комплекс взаимодействия частиц и поэтому вместо давления в формуле используется фугитивность, а вместо концентрации или мольной доли – активность.

**Фугитивность ( $f_i$ )** – это термодинамическая величина, подстановка которой вместо давления в формулу для идеального газа делает ее справедливой для реального газа.

Очевидно, что изменение свободной энергии системы можно связать с изменением состава системы следующим образом:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

Поскольку условием равновесия является минимум свободной энергии системы ( $dG = 0$ ,  $dF = 0$ ), то в общем виде условие химического равновесия можно записать следующим образом:

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Химический потенциал – функция состояния, определяющая направление и предел протекания процесса в открытой системе. Вещество самопроизвольно может переходить из фазы, в которой химический потенциал больше в фазу, к которой химический потенциал меньше, а равновесию соответствует равенство химических потенциалов каждого из веществ во всех фазах.

Таким образом, основное условие самопроизвольного течения процесса это  $\sum \mu_i dn_i < 0$ , а равновесия  $\sum \mu_i dn_i = 0$ .

### Термодинамика фазовых переходов

Основным уравнением, служащим для оценки тепловых эффектов при фазовых переходах (плавление, испарение, возгонка), является **уравнение Клаузиуса–Клапейрона**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T(V''-V')}$$

где  $\frac{dP}{dT}$  температурный коэффициент давления в равновесно существующих фазах чистого вещества,  $\Delta H$  – тепловой эффект при постоянном давлении перехода 1 кмоль вещества из одной фазы в другую,  $T$  – температура фазового перехода,  $V'$  и  $V''$  – объем 1 кмоль вещества в фазах.

В случае испарения жидкости или твердого вещества при низких давлениях объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Предполагая также, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, получим:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{RT^2}.$$

Для небольших температурных пределов это уравнение можно интегрировать, принимая  $\Delta H$  не зависящим от температуры:

$$\ln \frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Более точные результаты могут быть получены только при использовании уравнения Кирхгофа.

### Условия химического равновесия. Константа равновесия. Изотерма химической реакции

Положения термодинамики могут быть применимы к химическим процессам, направление протекания которых, а также условия наступления равновесного состоя-



ния должны подчиняться общим термодинамическим закономерностям. Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ( $dG < 0$ ,  $dF < 0$ ). Очевидно, что рано или поздно (напомним, что понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции  $Y = f(x)$  является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной:  $dY = 0$ ;  $d^2Y > 0$ . Таким образом, **условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:**

*Изобарно-изотермические* ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, d^2G > 0$$

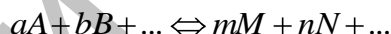
*Изохорно-изотермические* ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, d^2F > 0$$

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

**Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.**

Количественной характеристикой химического равновесия является **константа равновесия**, которая может быть выражена через равновесные концентрации  $C$ , парциальные давления  $P$  или молярные доли  $X$  реагирующих веществ. Кроме того, для реальных газов и растворов константа может быть выражена через равновесные fugitivности  $f$  и активности  $a$  реагирующих веществ. Для гетерогенных обратимых реакций, концентрация конденсированной фазы остается практически постоянной и не входит в выражение константы равновесия. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}; \quad K_P = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}; \quad K_X = \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}$$

Между константами химического равновесия  $K_P$  и  $K_C$  существует зависимость

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа моль реагирующих веществ в ходе реакции:

$$\Delta n = (m+n) - (a+b).$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Если действующие парциальные давления или концентрации не являются равновесными при данной температуре, то направление химической реакции можно установить, используя **уравнение изотермы химической реакции (уравнения изотермы Вант-Гоффа):**

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}$$

Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение термодинамического потенциала равно нулю ( $\Delta F = 0$  или  $\Delta G = 0$ ). Следовательно, уравнения изотермы химической реакции можно преобразовать следующим образом:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = -RT \ln K_p$$

В данном случае  $P_i$  – **равновесные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.**

Уравнение изотермы химической реакции связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное состояние. Знак  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) определяет возможность самопроизвольного протекания процесса в системе. При этом  $\Delta G^0$  ( $\Delta F^0$ ) равно изменению свободной энергии системы при переходе из стандартного состояния ( $P_i = 1$  атм.,  $C_i = 1$  моль/л) в равновесное состояние. Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) при переходе из любого состояния системы в равновесное состояние, т.е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях  $C_i$  (давлениях  $P_i$ ) реагентов:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_p$$

Если изменение термодинамического потенциала меньше нуля, процесс в данных условиях будет протекать самопроизвольно.

### **Зависимость константы химического равновесия от температуры и давления.**

#### **Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа**

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях).

**Влияние температуры на положение равновесия.** Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Количественно влияние температуры на равновесие отражается **уравнениями изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа:**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

Эти уравнения связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевид-

но, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

**Влияние давления на положение равновесия.** Если реагенты – идеальные газы, то  $K_p$  зависит только от температуры, а изменение давления на ней не отражается. Однако давление изменяет объем системы и поэтому влияет на  $K_x$  реакций, протекающих с изменением объема.

Сама величина константы  $K_x$  связана со значением константы  $K_p$  следующим соотношением

$$K_x = K_p P^{-\Delta n}$$

Если взять натуральный логарифм от обеих частей этого уравнения и продифференцировать по общему давлению при постоянной температуре, то можно записать:

$$\left( \frac{d \ln K_x}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta n}{P}$$

При  $\Delta n > 0$  повышение давления при постоянной температуре приводит к уменьшению величины  $K_x$ , а значит и продукта реакции. Следовательно, при повышении давления равновесие смещается в направлении уменьшения объема.

Используя уравнение состояния идеального газа ( $P\Delta V = \Delta n RT$ ), выразив из него величину  $\Delta n$ , считая постоянными температуру и давление получим уравнение Планка:

$$\left( \frac{d \ln K_x}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Действие рассмотренных факторов, равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает **принцип смещения равновесия**, называемый также **принципом Ле Шателье – Брауна**:

**Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.**

Принцип Ле Шателье – Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

#### Алгоритм решения типовых задач

Термодинамический метод является статистическим и применяется только к исследованию макросистем с большой массой. Этот метод дает возможность ответить на следующие вопросы:

1. энергетическая возможность и направление протекания реакций;
2. тепловые изменения в ходе реакции, позволяющие рассчитать тепловые балансы реакций;
3. предпочтительность тех или иных реакций (в одной и той же системе при идентичности исходных условий) и устойчивость образующихся соединений;
4. максимальные равновесные концентрации продуктов реакции и их предельный выход;
5. пути подавления нежелательных реакций и устранение побочных про-

дуктов;

6. выбор оптимального режима протекания реакций (температура, давление и концентрация реагирующих веществ).

С помощью термодинамического метода эти вопросы решаются теоретически, путем использования сравнительно небольшого числа термических констант соединений.

В качестве исходных величин для термодинамических расчетов используют теплоты образования, теплоемкости, энтропии и некоторые данные по характеристике давления.

### Алгоритмы расчета свободной энергии Гиббса химических процессов:

1. Если свободную энергию Гиббса рассчитать по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T C_p^0 dT / T \quad (1)$$

- а) необходимо учитывать зависимости теплоемкости от температуры

- для индивидуальных веществ:

$$C_p = a + bT + c' T^{-2} \quad (2)$$

- для реакций:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2} \quad (3)$$

б) учитывая зависимость теплоемкости от температуры в уравнении (1) получим уравнение  $\Delta_r G_T$  реакции для любой температуры в виде

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H^0 - \Delta a \cdot T \ln T - 0,5 \Delta b T^2 - 0,5 \Delta c' T^{-1} + y \cdot T, \quad (4)$$

где  $\Delta H^0$  и  $y$  - постоянные интегрирования

в) при расчете  $\Delta_r G_T^0$  по уравнению (1) необходимыми данными для расчета являются энтальпия образования из элементов исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях  $\Delta_f H_{298}^0$ , энтропия исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях  $\Delta_f S_{298}^0$ , значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  в уравнении (2) для всех веществ, участвующих в реакции.

2. Последовательность расчета  $\Delta G_T^0$  по уравнению (1)

2.1. Определим энтальпию процесса (реакции) при 298 К на основании первого следствия закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходных веществ})$$

- 2.2. Вычислим энтропию реакции при 298 К:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \Delta_f S_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f S_{298}^0 (\text{исходных веществ})$$

2.3. Найдем табличные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  (Приложение 1) и считаем  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  в уравнении (3).

$$\Delta a = \sum a (\text{продуктов реакции}) - \sum a (\text{исходных веществ});$$

$$\Delta b = \sum b (\text{продуктов реакции}) - \sum b (\text{исходных веществ});$$

$$\Delta c' = \sum c' (\text{продуктов реакции}) - \sum c' (\text{исходных веществ});$$

2.4. Составим уравнение для  $\Delta C_p$  и вычислим значение  $\Delta C_p$  для заданных температур.

Подставив значения  $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\Delta_f S_{298}^0$  и  $\Delta C_p$  в уравнение (1), найдем  $\Delta_r G_{298}^0$

для заданных температур и делаем вывод о самопроизвольном протекании процесса (реакции).

**3.** Последовательное решение  $\Delta_r G_T^0$  по уравнению (4)

**3.1.** Определим энтальпию реакции при 298 К по пункту 2.1

**3.2.** Находим изменение свободной энергии Гиббса процесса (реакции) при 298К:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \Delta_f G_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f G_{298}^0 (\text{исходных веществ})$$

**3.3.** Составим уравнение зависимости теплоемкости  $\Delta C_p$  от температуры, считав  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c'$ .

**3.4.** Вычислим постоянную интегрирования  $\Delta H^0$  по уравнению:

$$\Delta H^0 = \Delta_f H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - 0,5 \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c' \cdot 298^{-1}$$

**3.5.** Найдем вторую постоянную интегрирования  $y$  из уравнения

$$\Delta_f G_{298}^0 = \Delta H^0 - \Delta a \cdot 298 \ln 298 - 0,5 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 0,5 \cdot \Delta c' \cdot 298^{-1} + y \cdot 298$$

**3.6.** Определим  $\Delta_r G_T^0$  реакции для заданных температур по уравнению (4)

Внимание! Если при химических реакциях (процессах) происходят фазовые превращения, в уравнение  $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$  дополнительно вводятся

члены  $\Delta H_{\text{пер}}$ ,  $\Delta H_{\text{кр}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплоты перекристаллизации, плавления и испарения ( $C_p'$ ,  $C_p''$ ,  $C_p'''$ ,  $C_p''''$  – теплоемкости вещества в низкотемпературном кристаллическом состоянии, в высокотемпературном кристаллическом состоянии, в жидком и газообразном состояниях).

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{пер}}} \Delta C_p' dT + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} \Delta C_p'' dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \Delta C_p''' dT + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \Delta C_p'''' dT$$

**4.** В отдельных случаях изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры приближенно может быть выражено следующей зависимостью:  $\Delta G = A + B \cdot T$ . Данное уравнение применимо для твердофазных реакций с участием оксидов только в определенном температурном интервале. Значения коэффициентов А и В ряда твердофазных реакций приведены в справочнике.

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

Вычислить  $\Delta_r G_T^0$  реакции  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах 1000 и 1400 К.

**Решение:**

1. Найдем стандартные значения  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f S_{298}^0$  образования из элементов исходных веществ и продукта реакции из Приложения 1 и рассчитаем энтальпию и энтропию реакции при 298 К.

Вещество	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль	-602,11	-1670,63	-2299,30
$\Delta_f S_{298}^0$ Дж/моль·К	-26,80	-51,00	-80,70

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходных веществ}) =$$

$$= -2699,30 - (-602,11 - 1670,63) = -26,56 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \Delta_f S_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f S_{298}^0 (\text{исходных веществ}) =$$

$$= -80,7 - (-26,80 - 51,00) = -2,9 \text{ Дж/моль·К}$$

2. Составим уравнение для расчета теплоемкости  $\Delta C_p = f(T)$  (уравнение 3 в алгоритме решения типовых задач) для исходных веществ и продуктов реакции, используя значения коэффициентов a, b, c' приведенные в Приложении 1.

$$\begin{aligned} \text{MgO:} & \quad \Delta C_p = 42,61 + 7,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,20 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}; \\ \text{d-Al}_2\text{O}_3: & \quad \Delta C_p = 114,82 + 12,81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 35,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}; \\ \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3: & \quad \Delta C_p = 154,19 + 26,81 \cdot 10^{-3} \cdot T - 46,98 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \end{aligned}$$

3. Определим  $\Delta C_p$  реакции при 1000 и 1400 К (по уравнению 3 в алгоритме решения типовых задач) с учетом данных для коэффициентов a, b, c' всех веществ реакции:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 154,19 - (114,82 + 42,61) = -3,24 \\ \Delta b &= 26,81 \cdot 10^{-3} - (12,81 \cdot 10^{-3} + 7,28 \cdot 10^{-3}) = 6,72 \cdot 10^{-3} \\ \Delta c' &= -40,95 \cdot 10^5 - (-35,45 \cdot 10^5 - 6,20 \cdot 10^5) = 0,67 \cdot 10^5 \\ \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2} = -3,24 + 6,72 \cdot 10^{-3} T + 0,67 \cdot 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

4. Составим уравнения для расчета следующих величин:

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = (\Delta a \cdot T + 0,5 \cdot \Delta b T^2 - \Delta c' T^{-1}) - (\Delta a \cdot 298 + 0,5 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - \Delta c' \cdot 298^{-1});$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = (\Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - 0,5 \Delta c' T^{-2}) - (\Delta a \cdot \ln 298 + \Delta b \cdot 298 - 0,5 \cdot \Delta c' \cdot 298^{-2}).$$

6. Подставив значения  $\Delta_r H_{298}^0$ ,  $\Delta_r S_{298}^0$ ,  $\int_{298}^T \Delta C_p dT$ ;  $\int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$  (уравнение 1 в

алгоритме решения типовых задач) вычислим  $\Delta G_T^0$  при 1000 К и 1400 К и получим:

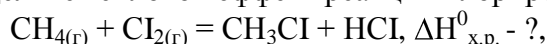
$$\Delta_r G_{1000}^0 = -29,675 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r G_{1400}^0 = -31,6 \text{ кДж/моль}$$

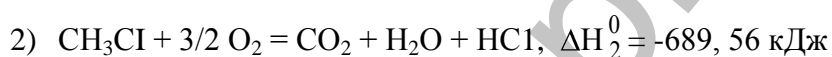
7. Поскольку полученные значения  $\Delta G_T^0$  при 1000 К и 1400 К близки друг другу и  $\Delta G_T^0 < 0$ , образование продукта реакции при этих температурах термодинамически возможно и равновероятно.

### Пример 2

Одним из способов уничтожения бытовых отходов является их захоронение: бытовые отходы зарывают в землю или выливают на неё и засыпают землёй. Для этой цели используют карьеры, овраги, заболоченные низины и т. п. Из-за отсутствия доступа воздуха такие свалки не горят, на них не размножаются грызуны и насекомые, являющиеся переносчиками различных заболеваний. Но при этом происходит образование метана при разложении органических веществ, содержащихся в бытовых отходах. Определите тепловой эффект реакции хлорирования метана:



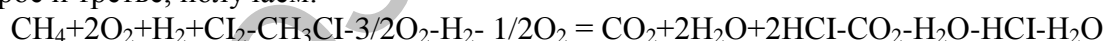
если известны тепловые эффекты следующих реакций:



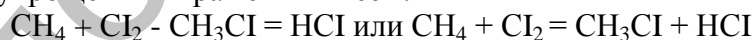
### Решение:

1. Одной из особенностей термохимических уравнений является то, что к ним применим математический аппарат.

2. Сложив первое уравнение с удвоенным четвёртым и, вычтя из этой суммы второе и третье, получаем:



3. После упрощения выражения имеем:



Таким образом получено уравнение, тепловой эффект которого не известен.

4. Аналогичные математические действия повторяем со значениями тепловых эффектов данных реакций:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_1^0 + 2\Delta H_4^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = -890,91 \text{ кДж/моль} + 2(-92,37 \text{ кДж/моль}) - (-689,56 \text{ кДж/моль}) - (-287,21 \text{ кДж/моль}) = -98,88 \text{ кДж/моль}$$

### Пример 3

Кроме газов и паров предприятия химической промышленности выбрасывают в окружающую среду значительное количество твёрдых аэрозолей. Промышленная пыль представляет собой один из основных видов загрязнения воздушного бассейна. Запылённая атмосфера плохо пропускает ультрафиолетовые лучи, обладающие бактерицидными свойствами, нарушает течение фотосинтеза и т. п. Частым компонентом пыли является сажа, представляющая собой практически чистый аморфный углерод.

При контакте сажи с углекислым газом, возможно протекание реакции:  $C_{(ТВ)} + CO_{2(Г)} = 2CO_{(Г)}$ , продуктом которой является угарный газ - один из наисильнейших кровяных ядов. Исходя из термодинамических данных  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  определите изменение энергии Гиббса данной реакции при стандартных условиях и при 1500 К (зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры пренебечь). О чём свидетельствуют полученные значения  $\Delta G$ ? Определите температуру, при которой данная реакция становится термодинамически возможной.

#### Решение:

Чтобы определить значение  $\Delta G$  реакции при стандартных условиях и при 1500 К необходимо рассчитать стандартные изменения энтальпии и энтропии данной реакции.

Используя значения  $\Delta H_{f,298}^0$  веществ (Приложение 1) можно определить  $\Delta H_{X.P.}^0$ :

$$\Delta H_{X.P.}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,i}^0 ;$$

$$\Delta H_{X.P.}^0 = 2 \text{ моль} \cdot (-110,53 \text{ кДж/моль}) - (-393,77 \text{ кДж/моль}) \cdot 1 \text{ моль} =$$

$$= -221,06 \text{ кДж} + 393,77 \text{ кДж} = 172,71 \text{ кДж}$$

Используя значения  $S_{298}^0$  веществ (Приложение 1), аналогично рассчитываем изменение энтропии данной реакции при стандартных условиях. Т. к. согласно условию  $\Delta H_{X.P.}^0$  и  $\Delta S_{X.P.}^0$  от температуры не зависят, то изменение энергии Гиббса реакции при 1500 К рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_{1500K} = \Delta H_{X.P.}^0 - 1500 \Delta S_{X.P.}^0$$

$$\Delta G_{1500K} = 172,71 \text{ кДж} - 1500 \text{ К} \cdot 0,175 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} = 172,71 \text{ кДж} - 262,5 \text{ кДж} = -89,79 \text{ кДж}$$

При 1500 К протекание данной реакции характеризуется убылью энергии Гиббса, следовательно при данных условиях возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Таким образом, с ростом температуры возрастает значение энтропийного фактора (который является движущим в данной реакции) и при какой-то температуре величина  $(T\Delta S)$  становится равной  $(\Delta H)$ . Определить данную температуру можно расчетным способом, приравняв данные величины:  $(\Delta H) = (T\Delta S)$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S};$$

$$T = \frac{172,71 \text{ кДж}}{0,17487 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}} = 987,65 \text{ К} .$$

Так как  $\Delta G$  находится в линейной зависимости от  $T$  (если  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от  $T$  не зависят), то график  $\Delta G = f(T)$  - прямая. Через две точки  $\Delta G_{298}^0$  и  $\Delta G_{1500}^0$  можно провести данную прямую. Пересечение прямой с осью абсцисс даст величину температуры, при которой  $\Delta G = 0$ , т.е.  $(\Delta H) = (T\Delta S)$ .

#### Пример 4

В настоящее время отмечается повсеместное потепление климата на Земле. Это изменение неуправляемо и может оказаться катастрофическим. Причина этого измене-



ния - парниковый эффект, вызванный увеличением в атмосфере углекислого газа, метана, оксидов азота и других газов, которые поглощают инфракрасное излучение от земли, нагреваются и тем самым нагревают всю планету. Наибольший вклад в парниковый эффект вносит углекислый газ (около 64%). Вычислите  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  для двух молей углекислого газа при нагревании его от 300 К до 1300 К при давлении 1 атм., если  $C_p(\text{CO}_2) = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T$  Дж/моль, а стандартная энтропия  $\text{CO}_2$  равна 213,9 Дж/моль·К.

**Решение:**

Исходя из условия задачи, процесс является изобарическим, т.к.  $P=1 \text{ атм} = \text{const}$ .

1. Работа при  $P = \text{const}$  определяется по формуле:

$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$ . Считая газ идеальным и исходя из уравнения Менделеева-Клайперона ( $PV = nRT$ ), получается:

$$pV_1 = nRT_1, \text{ а } pV_2 = nRT_2,$$

тогда

$$W = nRT_2 - nRT_1 = nR(T_2 - T_1);$$

$$W = 2 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot (1300\text{К} - 300\text{К}) = 16628 \text{ Дж}.$$

2. Количество теплоты, необходимое для нагревания 2 моль газа при  $P = \text{const}$  определяется по формуле:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Учитывая степенной ряд зависимости теплоёмкости от температуры, получается:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} (44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T) dT = n(44,14 \int_{T_1}^{T_2} dT + 9,04 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} T dT)$$

$$Q_p = n(44,14 (T_2 - T_1) + 9,04 \cdot 10^{-3} \frac{1}{2} (T_2^2 - T_1^2))$$

$$Q_p = 2 \cdot (44,14 (1300 - 300) + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 1/2 (1300^2 - 300^2)) = 2(44140 + 7232) = 102744 \text{ Дж}.$$

3. Используя математическое выражение первого закона термодинамики, можно определить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q - W = 102744 \text{ Дж} - 16628 \text{ Дж} = 86116 \text{ Дж}.$$

4. При постоянном давлении  $Q_p = \Delta H$ .

5. Изменение энтропии при нагревании вещества при  $P = \text{const}$  определяется по формуле:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T};$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T) \frac{dT}{T} = n(44,14 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + 9,04 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} dT)$$

$$\Delta S = n(44,14 \ln \frac{T_2}{T_1} + 9,04 \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1))$$

$$\Delta S = 2 \cdot (44,14 \ln 1300/300 + 9,04 \cdot 10^{-3} (1300 - 300)) = 2 \cdot (64,72 + 9,04) = 147,52 \text{ Дж/К}.$$

6. Начальную температуру 300 К можно принять как стандартную, в этом случае при этой температуре система обладала свободной энергией Гельмгольца:

$$F_1 = U_1 - T_1 S_1 = U_1 - T_1 S_{298}^0.$$

а при конечной температуре:

$$F_2 = U_2 - T_2 S_2 = U_2 - T_2 (S_{298}^0 + \Delta S)$$

$$\Delta F = F_2 - F_1 = U_2 - U_1 - T_2 (S_{298}^0 + \Delta S) + T_1 S_{298}^0$$

$$\Delta F = 86116 - 1300(213,9 \cdot 2 + 147,52) + 300 \cdot 213,9 \cdot 2 = 86116 - 747916 + 128340 = -533460 \text{ Дж} \\ (-533,46 \text{ кДж}).$$

7. Аналогичные рассуждения относительно  $\Delta G$  приводят к формуле:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T_2 (S_{298}^0 + \Delta S) + T_1 S_{298}^0$$

$$\Delta G = 102744 - 1300(213,9 \cdot 2 + 147,52) + 300 \cdot 213,9 \cdot 2 = 102744 - 747916 + 128340 = -516832 \text{ Дж} \\ (-516,832 \text{ кДж}).$$

### Пример 5

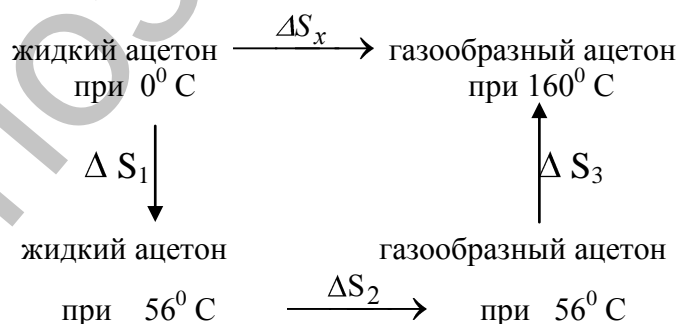
Для количественной оценки суммарного загрязнения воздуха используют индексы загрязнения атмосферы (ИЗА). Если ИЗА превышает 9, то уровень загрязнения атмосферы считается высоким. Город Витебск имеет ИЗА=8,3; что свидетельствует о довольно значительном содержании в воздухе различных вредных веществ. Приоритетными загрязнителями для Витебска являются диоксид азота, пыль, формальдегид, аммиак, а также ацетон. Найдите изменение энтропии при нагревании 100 г ацетона от  $0^\circ \text{C}$  до  $160^\circ \text{C}$ , если при температуре кипения  $56^\circ \text{C}$  его удельная теплота испарения составляет 515,5 кДж/кг, а средние молярные теплоёмкости ацетона в жидком и газообразном состоянии в данном интервале температур соответственно равны 125 Дж/моль·К и 74,9 Дж/моль·К.

### Решение:

При  $0^\circ \text{C}$  ацетон находится в жидком состоянии, а при  $160^\circ \text{C}$  - в газообразном. Поэтому в процессе нагревания можно выделить три стадии:

1. Нагревание жидкого ацетона от  $0^\circ \text{C}$  до его температуры кипения  $56^\circ \text{C}$ ;
2. Переход ацетона из жидкого в газообразное состояние при температуре кипения  $56^\circ \text{C}$ ;
3. Нагревание образовавшегося газообразного ацетона от  $56^\circ \text{C}$  до  $160^\circ \text{C}$ .

Схематично это можно показать:



Так как энтропия является функцией состояния, то  $\Delta S_x = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ .

Изменение энтропии для 1 моля ацетона при нагревании  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_3$  при  $P = \text{const}$  определяется по уравнению:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}.$$

Изменение энтропии  $\Delta S_2$  для фазового превращения 1 моль ацетона определяется по формуле:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$$

$$\Delta H_{ф.п.} = C_{уд} \cdot M = 515,5 \text{ кДж/кг} \cdot 0,056 \text{ кг/моль} = 28,868 \text{ кДж/моль} (28868 \text{ Дж/моль})$$

$$\Delta S_x = 125 \ln \frac{329}{273} + \frac{28868}{329} + 74,9 \ln \frac{433}{329} = 23,323 + 87,745 + 20,574 = 131,642 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Так как по условию дано 100 г ацетона, то остаётся только пересчитать изменение энтропии на данное количество вещества:

$$n(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3) = 100 / 56 = 1,7857 \text{ моль}$$

Искомое изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \Delta S_x \cdot n(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3); \Delta S = 131,642 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 1,785 \text{ моль} = 235,075 \text{ Дж/К}$$

### Пример 6

При производстве вязкозных материалов и вязкозы на могилёвском ЗИВ в окружающую среду поступает значительное количество сероуглерода, который обладает общетоксическим, раздражающим, гонадо- и эмбриотоксическим действием. Определите  $\Delta G$  реакции получения сероуглерода:

$\text{C}_{(ГР)} + \text{S}_{2(ГАЗ)} = \text{CS}_{2(ГАЗ)}$  при стандартных условиях и при 1000 К, если:

	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_p = f(T)$
$\text{C}_{(ГР)}$	0	5,74	$16,86 + 4,74 \cdot 10^{-3}T - 8,54 \cdot 10^{-5}T^2$
$\text{S}_{2(ГАЗ)}$	128,37	228,03	$36,11 + 1,09 \cdot 10^{-3}T - 3,51 \cdot 10^{-5}T^2$
$\text{CS}_{2(ГАЗ)}$	116,7	237,77	$52,09 + 6,69 \cdot 10^{-3}T - 7,53 \cdot 10^{-5}T^2$

### Решение:

1. Используя следствие из закона Гесса, рассчитываем  $\Delta H_{298}^0, x.p.$

$$\Delta H_{298}^0, x.p. = \sum n_i \Delta H_{f,298}^0 (\text{прод.реакции}) - \sum n_i \Delta H_{f,298}^0 (\text{исх.веществ}),$$

$$\Delta H_{298}^0, x.p. = 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{f,298}^0 (\text{CS}_{2(Г)}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{f,298}^0 (\text{S}_{2(Г)}) - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_{f,298}^0 (\text{C}_{(ГР)})$$

$$\Delta H_{298}^0, x.p. = -11,67 \text{ кДж}$$

2. Аналогичным образом рассчитывается изменение энтропии реакции при стандартных условиях  $\Delta S_{298}^0, x.p.$

$$\Delta S_{298}^0, x.p. = 4 \text{ Дж/К}$$

3. Изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях определяется по формуле:

$$\Delta G^0 x.p. = \Delta H_{298}^0, x.p. - T \Delta S_{298}^0, x.p.$$

$$\Delta G^0 x.p. = -12862 \text{ Дж}$$

4. Для точного определения значения  $\Delta G$  реакции при другой температуре, необходимо учесть зависимость  $\Delta H_{x.p.}$  и  $\Delta S_{x.p.}$  от температуры. Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнение Кирхгофа.

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0, x.p. + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

где  $\Delta C_p$  - разность теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.

5. Так как зависимость теплоёмкостей от температуры выражается степенным рядом

$$C_p = a + bT + c'T^{-2},$$

то рассчитаем значение  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c'$

$$\Delta a = 52,09 - 36,11 - 16,86 = -0,88$$

$$\Delta b = 6,69 \cdot 10^{-3} - 1,09 \cdot 10^{-3} - 4,77 \cdot 10^{-3} = 0,83 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = -7,53 \cdot 10^5 + 3,51 \cdot 10^5 + 8,54 \cdot 10^5 = 4,52 \cdot 10^5,$$

следовательно:

$$\Delta C_p = -0,88 + 0,83 \cdot 10^{-3} T + 4,52 \cdot 10^5 T^{-2}$$

6. Подставив это выражение в уравнение Кирхгофа, получается:

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298}^0, x.p. + \int_{298}^{1000} (-0,88 + 0,83 \cdot 10^{-3} T + 4,52 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = -10844,83 \text{ Дж}$$

7. Для химической реакции изменение энтропии при 1000 К рассчитывают по уравнению:

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298}^0, x.p. + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

Зная величину  $\Delta C_p$ , получается:

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298}^0, x.p. + \int_{298}^{1000} (-0,88 + 0,83 \cdot 10^{-3} T + 4,52 \cdot 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{N} = 5,83 \text{ Дж / К}$$

8. Зная  $\Delta H_{1000}$  и  $\Delta S_{1000}$  можно рассчитать значение  $\Delta G$  реакции при данной температуре:

$$\Delta G_{1000 \text{ К}} = \Delta H_{1000} - T \cdot \Delta S_{1000}$$

$$\Delta G_{1000} = -10844,83 \text{ Дж} - 1000 \text{ К} \cdot 5,83 \text{ Дж/К} = -166674,83 \text{ Дж}$$

### Пример 7

Зависимость константы равновесия от температуры для реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  выражается уравнением

$$\lg K_a = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2} + 4,9.$$

Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

### Решение:

Преобразуем десятичный логарифм в натуральный:

$$\ln K_a = \frac{21,671 \cdot 10^3}{T} - 1,312 \ln T + 0,295 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T^2} + 11,28.$$

По уравнению  $\Delta H_T^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$ ,

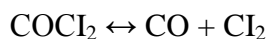
$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= RT^2 \left( -\frac{21,671 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T^3} \right) = \\ &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 T + 2,453 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,207 \cdot 10^5}{T} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 \cdot 10^3 + 2,453 \cdot 10^3 - 0,421 \cdot 10^3 = -189,055 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

### Пример 8

При  $400^\circ\text{C}$   $2,5 \text{ г COCl}_2$ , частично диссоциирующий на  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2$ , занимает объем  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , давление  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$  (1 атм). Рассчитайте  $\alpha$  и  $K_p$ .

#### Решение:



$$1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$PV = nRT;$$

$$1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = n \cdot 8,314(400 + 273) \cdot 10^3;$$

$$n = \frac{1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,01325 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 673 \cdot 10^3} = 0,0308 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$$

Молекулярная масса  $\text{COCl}_2$  равна 99.

Т.е. в системе фосгена  $\frac{2,5}{99} \alpha$  моль или  $\frac{2,5}{99} \alpha \cdot 10^{-3}$  кмоль, а  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2$  по  $\frac{2,5}{99} \alpha$  моль или  $\frac{2,5}{99} \alpha \cdot 10^{-3}$  кмоль.

Для определения  $\alpha$  составляем уравнение:

$$\frac{2,5}{99} \alpha + 2 \frac{2,5}{99} \alpha = 0,0308$$

Решая уравнение, получим  $\alpha = 0,220$

Определяем  $K_p$ :

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{COCl}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{Cl}_2}$$

где  $P_{\text{общ}}$  - общее давление равно  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Число молей после диссоциации  $n$  равно:

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

Находим парциальные давления компонентов:

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_{\text{общ}}; \quad P_{\text{COCl}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_{\text{общ}}$$

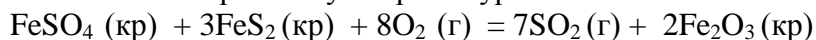
$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{\alpha^2 P_{\text{общ}}^2}{(1 - \alpha) P_{\text{общ}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_{\text{общ}}$$

Подставив данные, получим  $K_p = 5154 \text{ Па}$

### Задачи для самостоятельного решения

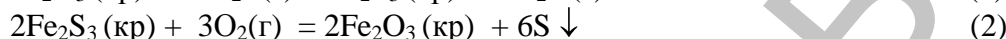
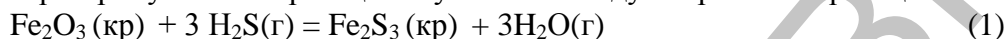
**3 I-1.** Обогащение угля с целью снижения содержания в нём серы сопровождается образованием серного колчедана, содержащего 42-46 % серы, 5-8 % углерода, причём только в Подмосковном угольном бассейне запасы серного колчедана достигают 60 млн. т. Серный колчедан  $\text{FeS}_2$  является потенциальным сырьём для производства

серной кислоты. Использование его вместе с другим крупнотоннажным промышленным отходом - сульфатом железа  $\text{FeSO}_4$ , образующимся в производстве пигмента диоксида титана  $\text{TiO}_2$ , позволяет получать  $\text{SO}_2$  для последующего производства серной кислоты. Процесс совместной термической обработки сульфата железа и серного колчедана может быть выражен суммарным уравнением.

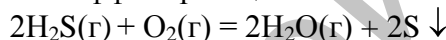


Используя термодинамические данные  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , приведённые в Приложении 1, оцените возможность протекания данной реакции в прямом направлении в стандартных условиях.

**3 I-2.** Ещё в середине XIX века для удаления из промышленных газов сероводорода использовали болотную руду. При пропускании газов через слой болотной руды и далее при пропускании в реакционную смесь воздуха протекали реакции.

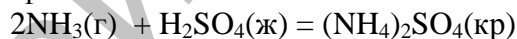


В последующем эти стадии совместили, добавляя необходимое количество кислорода или воздуха. В Европе и в настоящее время широко используется этот способ для извлечения из отходящих дымовых газов сероводорода при его содержании до 20-25 г  $\text{H}_2\text{S}$  на 1 м<sup>3</sup> смеси дымовых газов. Используя стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{f,298}^0$  участников реакций (1) и (2) найдите тепловые эффекты реакций и на их основании определите тепловой эффект реакции



**3 I-3.** Аммиак, являющийся исходным сырьём для производства азотной кислоты и находящий применение во многих химических производствах, обладает токсическими свойствами и вызывает раздражение слизистых оболочек, ожоги, удушье. В зависимости от вида производства концентрация  $\text{NH}_3$  в газах, подлежащих очистке, может изменяться в широких пределах – от 0,05 до 70-80%.

Простейшим способом очистки отходящих газов от аммиака являются его адсорбция водой. Иногда водную очистку дополняют доочисткой раствором серной кислоты с получением сульфата аммония:



Используя термодинамические данные  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ , приведённые в Приложении 1, докажите, что данный процесс необратим.

**3 I-4.** Весьма перспективным является использование ряда промышленных и коммунально-бытовых отходов в сельском хозяйстве, где они могут найти применение в качестве мелиорантов или удобрений-мелиорантов. Неблагоприятные агрохимические свойства кислых почв могут быть устранены их известкованием. В качестве известковых мелиорантов могут быть использованы кальций содержащие отходы промышленности строительных материалов (карьерные отходы, отходы производства известкового щебня, отходы цементных заводов, мраморная крошка). Прекрасным известковым мелиорантом является цементная пыль, основным компонентом которой является  $\text{CaCO}_3$ . При высокой температуре  $\text{CaCO}_3$  разлагается по схеме:



Вычислите  $\Delta G$  данной реакции при температурах 25, 500, 1500<sup>0</sup>С. Зависимостью  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции от температуры пренебречь.

Построить график зависимости  $\Delta G$  от температуры и найти по графику температуру, выше которой указанная реакция в стандартных условиях может протекать самопроизвольно.

**3 I-5.** Большинство сульфидных руд различных металлов содержат примеси

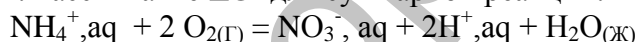
соединений мышьяка. Как сам металл, так и его соединения легколетучи, поэтому при проведении металлургических процессов выше  $600^{\circ}\text{C}$  с газо-пылевыми выбросами в атмосферу поступает значительное количество данного металла. Между тем чистый мышьяк не так ядовит, но очень ядовиты его водорастворимые соединения, в том числе и оксид  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте теплоту образования твёрдого  $\text{As}_2\text{O}_3$ , если известны тепловые эффекты следующих процессов:

1.  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{aq} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 \cdot \text{aq}$ ;  $\Delta H_1^0 = +31,59 \text{ кДж}$
2.  $\text{As}(\text{г}) + 3/2 \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{AsCl}_3(\text{г})$ ;  $\Delta H_2^0 = -270,34 \text{ кДж}$
3.  $\text{AsCl}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{aq} = \text{H}_3\text{AsO}_3 \cdot \text{aq} + 3\text{HCl} \cdot \text{aq}$ ;  $\Delta H_3^0 = -73,58 \text{ кДж}$
4.  $1/2\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HCl}(\text{г})$ ;  $\Delta H_4^0 = -92,31 \text{ кДж}$
5.  $\text{HCl}(\text{г}) + \text{aq} = \text{HCl} \cdot \text{aq}$ ;  $\Delta H_5^0 = -72,45 \text{ кДж}$
6.  $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta H_6^0 = -285,83 \text{ кДж}$

**3 I-6.** Внесение в почву аммиака и солей аммония в качестве минеральных удобрений способствует накоплению ионов  $\text{NH}_4^+$ . Часть из них непосредственно всасывается корневой системой растений и включается в процессы биосинтеза аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, витаминов, другая часть подвергается окислению, которое осуществляется при помощи бактерий и протекает в две стадии:

1.  $\text{NH}_4^+, \text{aq} + 3/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_2^-, \text{aq} + 2\text{H}^+, \text{aq} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
2.  $\text{NO}_2^-, \text{aq} + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}_3^-, \text{aq}$

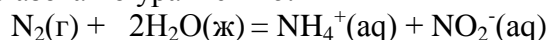
На основании термодинамических данных  $\Delta G_{\text{f}, 298}^0$ , оцените вероятность протекания реакций 1 и 2. Рассчитайте  $\Delta G^0$  для суммарной реакции:



и подтвердите возможность образования нитрат-ионов в почве из вносимых аммиачных удобрений.

**3 I-7.** От губительных для всего живого УФ-лучей планета Земля защищена озоновым экраном, который располагается на высоте 20 - 25 км и поглощает до 99% данного излучения. Реакция образования озона из кислорода высоко эндотермична, поэтому молекула  $\text{O}_3$  является термодинамически не стабильной и легко разрушается. Глобальное разрушение озона приводит к образованию озоновых дыр, первая из которых была обнаружена в 1985 году. Одной из причин распада  $\text{O}_3$  считается использование в холодильных установках и аэрозольных упаковках парфюмерных изделий и других областях хлор - фторпроизводных углеводородов - фреонов, которые при попадании в атмосферу катализируют распад озона. Рассчитайте  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  для изотермического расширения при 350К трёх молей фреона-2 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) от давления  $5,07 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $5,07 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

**3 I-8.** Азот является одним из элементов - органоенов. При его недостатке в почве нарушаются все важнейшие функции, рост и развитие растений. Внесение азотсодержащих минеральных удобрений решает данную проблему. Однако при несоблюдении агротехнических правил внесения возможен переизбыток азота в почве, что приводит к снижению генеративной функции, а, иногда, и к гибели растений. Некоторые семейства растений не требуют азотной подкормки, т. к. сосуществуют в симбиотической связи с бактериями рода *Rhizobium*, способных фиксировать атмосферный азот и переводить его в усвояемые растениями ионные формы. Используя значения стандартных энергий Гиббса образования веществ, обоснуйте термодинамическую возможность фиксации атмосферного азота по уравнению:



**3 I-9.** Ввиду довольно заметного давления пара ртути (0,001 мм рт. ст. при обычных условиях) опасность хронического отравления её парами возможна во всех помещениях, где ртуть находится в соприкосновении с воздухом. При отравлении парами ртути образуются язвы на дёснах, поражаются пищеварительный тракт и нервная система. Во избежание этого даже незначительное количество пролитой ртути следует переводить в прочные, нерастворимые в воде соединения. Одним из них является сульфид  $\text{HgS}$ . Используя значения  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  веществ, оцените термодинамическую возможность протекания реакции:

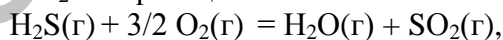


при стандартных условиях. Какой из факторов, энтальпийный или энтропийный, является движущим? Как влияет на ход процесса повышение температуры?

**3 I-10.** Бензол является одним из наиболее важных исходных веществ для получения разнообразнейших групп соединений практического назначения: красителей, лекарственных средств, взрывчатых веществ, поверхностно - активных веществ, пестицидов, растворителей и т.д. Предельно допустимая концентрация бензола в воздухе равна  $5 \text{ мг/м}^3$  воздуха. Но даже малые количества бензола нарушают функцию кровеносных органов, а в больших концентрациях действуют на центральную нервную систему. В одной из лабораторий органического синтеза нерадивый студент пролил 15 г бензола на горячую водяную баню. Вычислите  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  при переходе данного количества бензола в парообразное состояние при его температуре кипения 365 К и давлении  $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , если удельная теплота испарения бензола равна  $439614 \text{ Дж/кг}$ .

**3 I-11.** Оксид углерода (II) - газ без цвета и запаха. Поэтому его присутствие в воздухе не ощущается. Однако даже при незначительной концентрации угарного газа он способен соединиться с гемоглобином крови, вследствие чего последний утрачивает свойство доставлять кислород к тканям организма, что может привести к смерти. Вычислите  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta G$  изобарного расширения  $\text{CO}$  от объёма  $0,01 \text{ м}^3$  при давлении  $2,27 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и температуре 546 К до объёма  $0,02 \text{ м}^3$ . Стандартная энтропия угарного газа равна  $197,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , средняя теплоёмкость составляет:  $C_p = 27,63 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

**3 I-12.** Сырая нефть содержит в своём составе от 0,1 до 5% серы в форме производных тиофена, органических сульфидов, меркаптантов, а также в виде сероводорода в составе попутных нефтяных газов. В процессе высокотермической обработки нефти возможно окисление  $\text{H}_2\text{S}$  по реакции:



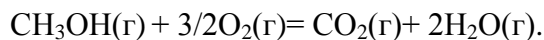
при этом в атмосферу происходит выброс сернистого газа, что является одной из причин выпадения кислотных дождей, приводящих к увеличению подвижности в почве токсичных элементов, снижению буферной ёмкости почвы и другим нежелательным последствиям. Определите, какое количество теплоты выделится при сгорании сероводорода, содержащегося в тонне нефти, если его массовая доля составляет 0,003%, и известны тепловые эффекты следующих реакций:

1.  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{S(ромб)} = \text{H}_2\text{S(г)}, \quad \Delta H_1^0 = -21,00 \text{ кДж}$
2.  $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O(ж)}, \quad \Delta H_2^0 = -285,83 \text{ кДж}$
3.  $\text{S(ромб)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}), \quad \Delta H_3^0 = -296,90 \text{ кДж}$
4.  $\text{H}_2\text{O(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(ж)}, \quad \Delta H_4^0 = -44,01 \text{ кДж}$

**3 I-13.** При проведении технологических процессов с участием природного газа в присутствии катализатора возможно образование метилового спирта. Данное со-



единение хорошо растворимо в воде и, при недостаточной очистке сточных вод такого предприятия, поступает в окружающую среду. При попадании метанола в организм поражается нервная и сосудистая системы, даже незначительные его количества могут привести к потере зрения. Определите тепловой эффект реакции горения метанола при 500К:



**3 I-14.** Теплоэлектростанция средней мощности выбрасывает около 700 тысяч м<sup>3</sup> отходящих газов в час, каждый кубометр которых содержит в зависимости от вида топлива около 100 мг азота в форме NO<sub>2</sub>. Во влажном воздухе возможно протекание реакций:

1.  $4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{HNO}_3(\text{г})$
2.  $2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{HNO}_2(\text{ж}) + \text{HNO}_3(\text{ж})$ ,

что является причиной выпадения кислотных дождей. Следствием кислотных дождей является деградация экосистем, так как нарушается поверхность почвы, вымываются из плодородного слоя необходимые микроэлементы и т. п. Определите, какое количество теплоты выделится при протекании реакций 1 и 2 с NO<sub>2</sub>, содержащимся в 700 тысячах м<sup>3</sup> отходящих газов. Рассчитайте значение изобарно - изотермического потенциала реакций 1 и 2, используя значения  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  участников реакций. Протекание какой из реакций термодинамически более предпочтительно?

**3 I-15.** В качестве химических средств борьбы с насекомыми - вредителями в середине XX века широко использовался инсектицид - дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ). Однако ДДТ обладал высокой стойкостью, что приводило к его накоплению в окружающей среде и создавало предпосылки для поступления в организм человека. Экспериментальные данные свидетельствуют о канцерогенной и мутагенной опасности данного соединения, в связи с чем, применение данного препарата в настоящее время запрещено. Сырьём для его получения служил бензол. Вычислите изменение энтропии в процессе затвердевания 39 г переохлаждённого бензола при 268К, если при температуре плавления 278К его молярная теплота плавления равна 9956 Дж/моль, теплоёмкость жидкого бензола равна 127,3 Дж/моль·К, теплоёмкость твёрдого бензола равна 123,6 Дж/моль·К.

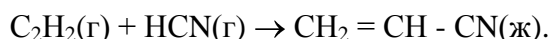
**3 I-16.** При избыточном поступлении азота в почву в виде аммиака (например, при нерациональном внесении аммиачных воды или селитры) часть его под действием нитрифицирующих бактерий окисляется в азотную кислоту. Последняя, вступая в реакцию с находящимися в почве солями гуминовых кислот, угольной кислоты, приводит к снижению буферной ёмкости почвы и другим последствиям, неблагоприятно сказывающимся на росте и развитии растений. В промышленности аммиак получают по реакции:



Определите изменение изобарно - изотермического потенциала данной реакции при стандартных условиях и при 400 К, используя термодинамические данные  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  и  $C_p = f(T)$  участников реакции (Приложение 1). При какой температуре с точки зрения термодинамики проведение синтеза аммиака более целесообразно?

**3 I-17.** В качестве химических средств борьбы с вредителями и болезнями используются пестициды. В настоящее время известно свыше 1500 химических соединений с высокой пестицидной активностью. Однако применение данных соединений на практике приводит к ряду недостатков: они очень токсичны, могут вызывать далеко идущие экологические последствия, в том числе нарушить сложившуюся экосистему того или иного района, зачастую полезные насекомые более чувствительны к пестици-

дам, чем насекомые - вредители, что приводит к их гибели. В качестве сырья для получения группы пестицидов используется акрилонитрил. Определите расход воды на охлаждение реактора синтеза акрилонитрила, если процесс в нём описывается уравнением:



Производительность реактора составляет 800 кг акрилонитрила в час. Температура воды на входе в реактор 18<sup>0</sup>С, на выходе 82<sup>0</sup>С. Теплоёмкость воды равна 4180 Дж/кг·К. Энтальпии образования ацетилена, синильной кислоты и акрилонитрила принять соответственно равными +227,34 кДж/моль; +130,54 кДж/моль; +184,93 кДж/моль и не зависящими от температуры.

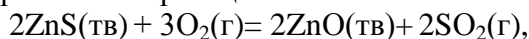
**3 I-18.** При производстве полиэтилена на Новополоцком ПО “Полимир” на разных стадиях образуются значительные объёмы выбросов вредных веществ в атмосферу. Среди последних основная доля приходится на этилен, утечка которого возможна как с вентиляционными газами при компрессии, так и на завершающей стадии грануляции. Длительное воздействие этилена приводит к нарушению ряда функций организма человека, снижению иммунитета, а также этилен вносит определённый вклад в создание “парникового эффекта”. Одним из способов его получения в промышленности является дегидрирование этана:



Используя термодинамические данные  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  и  $C_p = f(T)$  (Приложение 1), рассчитайте  $\Delta G$  данной реакции при стандартных условиях и при 1200К. Как влияет температура на данный процесс?

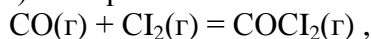
**3 I-19.** Вода - это основа существования живых организмов. Она является хорошим растворителем, средой и непреходящим участником большинства биохимических реакций и процессов в живых организмах. Водные растворы - основа почвенного питания и транспорта веществ по растениям. В экологическом плане вода уникальна и незаменима как источник газообразного кислорода, выделяемого в процессе фотосинтеза. В результате хозяйственной деятельности происходит существенное загрязнение природных вод разного рода загрязнителями органической и неорганической природы, что приводит к изменению ряда её физико-химических свойств. Определите изменение энтропии, если 10 г воды, взятой при 293К, превращаются в пар при 400К. Удельная теплота испарения воды при её температуре кипения составляет 2263,8 Дж/г, удельная теплоёмкость жидкой воды 4,2 Дж/г·К; удельная теплоёмкость водяного пара 2 Дж/г·К.

**3 I-20.** В цветной и чёрной металлургии при получении металлов из их сульфидных руд, последние подвергают обжигу, при этом получают, как правило, оксиды металлов и происходит выброс в атмосферу сернистого газа. Данный оксид раздражает слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, длительное его вдыхание даже в небольших количествах приводит к развитию хронических заболеваний лёгких. Находясь в воздухе,  $\text{SO}_2$  может окисляться до  $\text{SO}_3$  и при соединении с парами воды образует серную кислоту, которая в виде кислотных дождей наносит вред растительности, особенно хвойным лесам. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется при обжиге 150 кг сульфида цинка при 400К по реакции



используя термодинамические параметры (Приложение 1). Рассчитайте количество воды, которая необходима для поддержания постоянства данной температуры, если она нагревается при этом от 20<sup>0</sup>С до 80<sup>0</sup>С, а удельная теплоёмкость воды равна 4,18 Дж/г К.

**3 I-21.** Фосген (хлорангидрид угольной кислоты)  $\text{COCl}_2$  получаемый при взаимодействии оксида углерода (II) с хлором:



используется для получения растворителей, лекарств, красителей, метанола и мочевины. Даже незначительное содержание фосгена в воздухе вызывает приступы удушья. Определите  $\Delta G$  реакции синтеза фосгена при 298 К и 1000 К, если известны термодинамические величины  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  и  $C_p = f(T)$  (Приложение 1). Способствует ли повышение температуры синтезу фосгена?

**3 I – (22-31).** Вычислите тепловой эффект образования вещества А из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известна его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении.

При решении задач учтите, что происходит полное сгорание вещества А.

№ задачи	Вещество А	Формула	Состояние вещества	Теплота сгорания $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль
3 I–22	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	ж	– 874,58
3 I–23	Ацетон	$C_3H_6O$	ж	–1785,73
3 I–24	Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	ж	–2671,90
3 I–25	Диметиламин	$C_2H_7N$	ж	–1768,59
3 I–26	Анилин	$C_6H_7O$	ж	–3396,2
3 I–27	Пропиловый спирт	$C_3H_8O$	ж	–2010,41
3 I–28	Глицерин	$C_3H_8O_3$	ж	–1661,05
3 I–29	Нитробензол	$C_6H_5O_2N$	ж	–3091,2
3 I–30	Фенол	$C_6H_6O$	ж	–3063,52
3 I–31	Пиридин	$C_5H_5N$	ж	–2755,16

**3 I – (32 - 41).** Вычислите тепловой эффект реакции А при 298 К: а) при  $P = \text{const}$ ; б) при  $V = \text{const}$ , если тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях известны (Приложение 1).

№ задачи	Реакция А
3 I–32	$2H_2(г) + CO(г) = CH_3OH(ж)$
3 I–33	$4HCl(г) + O_2(г) = 2H_2O(ж) + 2Cl_2(г)$
3 I–34	$2N_2(г) + 6H_2O(ж) = 4NH_3(г) + 3O_2(г)$
3 I–35	$CO(г) + 3H_2(г) = CH_4(г) + H_2O(ж)$
3 I–36	$2CO(г) + SO_2(г) = S(\text{ромб}) + 2CO_2(г)$
3 I–37	$CH_4(г) + CO_2(г) = 2CO(г) + 2H_2(г)$
3 I–38	$CO(г) + Cl_2(г) = COCl_2(г)$
3 I–39	$SO_2(г) + Cl_2(г) = SO_2Cl_2(г)$
3 I–40	$CO_2(г) + H_2(г) = CO(г) + H_2O(ж)$
3 I–41	$2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(г)$

**3 I – (42-51).** Зависимость константы равновесия (А) от температуры выражается уравнением:  $\lg K_p = \frac{a}{T} + v \lg T + cT + d$  (коэффициенты а, в, с, d приведены в таблице; давление выражено в Паскалях).

а). Определите константу реакции (А) при Т, К;

б). Постройте график зависимости  $\lg K = f(T^{-1})$  в пределах температур от (Т-100) до (Т+100)К и укажите как изменятся константа равновесия при повышении темпера-

туры;

в). Определите тепловой эффект реакции (А)  $\Delta H^\circ_T$  при Т, К.

Задача	Реакция (А)	Т, К	а	в	с	д
<b>3 I-42</b>	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	800	3724	-9,1298	0,00308	3,401
<b>3 I-43</b>	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	750	5750	-2,136	-0,000857	-4,710
<b>3 I-44</b>	$\beta\text{-NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455	-9650	1,83	-0,00324	28,239
<b>3 I-45</b>	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$	700	-5749	1,75	-0,0005	7,899
<b>3 I-46</b>	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	400	-2692	1,75	-0,00483	1,944
<b>3 I-47</b>	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000	-9680	-1,385	-0,000219	17,756
<b>3 I-48</b>	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	700	10373	1,222	0	-18,806
<b>3 I-49</b>	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400	2250	-1,75	0,000455	-7,206
<b>3 I-50</b>	$\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$	400	5020	1,75	0	-3,748
<b>3 I-51</b>	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	900	11088	3,113	-0,0028524	-1,483

**3 I-52.** Для химической реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 373К  $\Delta G = 25,6 \cdot 10^6$  Дж/кмоль. Рассчитайте константу равновесия.

**3 I – (53-60).** Газообразные вещества А и В реагируют с образованием газообразного продукта С. Рассчитайте  $K_p$  и  $K_c$  при 300 К, через равновесное количество вещества С равно  $\chi$ , если вещества А и В взяты в стехиометрических количествах при общем давлении равновесной системы  $0,8 \cdot 10^5$  Па.

Задача	Реакция	$\chi$ , моль
<b>3 I-53</b>	$2\text{A} + \frac{1}{2} \text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$	0,50
<b>3 I-54</b>	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{C}$	0,45
<b>3 I-55</b>	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,45
<b>3 I-56</b>	$\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 3\text{C}$	0,30
<b>3 I-57</b>	$\frac{1}{2} \text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,50
<b>3 I-58</b>	$3\text{A} + \frac{1}{2} \text{B} \leftrightarrow \text{C}$	0,20
<b>3 I-59</b>	$2\text{A} + 3\text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$	0,10
<b>3 I-60</b>	$\frac{1}{2} \text{A} + \text{B} \leftrightarrow 3\text{C}$	0,30

**3 I-61.** Константа равновесия реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 970К и  $P = 1$  атм равна 1. Определите по значению  $\Delta G$ , в какую сторону пойдет реакция, если исходная реакционная смесь имеет следующий состав (в молярных долях): 45%  $\text{CO}$ , 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , 25%  $\text{CO}_2$ , 15%  $\text{H}_2$ ?

**3 I-62.** Константа равновесия реакции образования соляной кислоты при некоторой температуре равна  $K_c = 1$ . Определить состав в мольных процентах равновесной реакционной смеси, полученной из 5 л водорода и 2 л хлора.

**3 I-63.** Константа равновесия реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при 500<sup>0</sup>С равна  $K_p = 5,5$ . Смесь, состоящую из 1 моль  $\text{CO}$  и 5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесной смеси.

**3 I-64.** Процесс получения водяного газа идет по уравнению  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . При 1000К константа равновесия равна 1,45. Какой состав должна иметь исходная смесь состоящая из водяного пара и  $\text{CO}$ , чтобы при 1000К равновесная смесь содержала по объему 25%  $\text{CO}_2$  и 25%  $\text{H}_2$ ?

**3 I-65.** При 30<sup>0</sup>С степень диссоциации  $\alpha$  реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  и общем давлении 0,5 атм. равна 0,2342. Вычислите значение  $K_p$  в системе.

**3 I-66.**  $\text{PCl}_5$  диссоциирует по уравнению:  $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ . При температуре 500 К и давлении равном 1 атм 1 м<sup>3</sup> равновесной смеси весит 3,133 кг. Вычислите  $\alpha$  и  $K_p$  в системе.

**3 I-67.** Константа равновесия реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  равна 4. Сколько эфира получится, если взять 100г спирта и 20г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?

**3 I-68.** Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при температуре 639 К равна 50. Пользуясь уравнением изотермы Вант-Гоффа, определите возможность протекания реакции, если исходные концентрации водорода, соответственно, равны 2 моль/л; 1,5 моль/л и 1,0 моль/л; йода – 0,25 моль/л; 2,0 моль/л и 5 моль/л, а йодистого водорода – 10 моль/л; 5 моль/л и 1 моль/л.

**3 I-69.** Рассчитать константы равновесия ( $K_C$  и  $K_p$ ) для реакции  $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$  при 1000К и 20 атм., если равновесная смесь газов состоит из 22,2%  $\text{CH}_4$ , 31,8%  $\text{CO}_2$ , 20,2%  $\text{CO}$  и 25,8%  $\text{H}_2$ .

**3 I-70.** Определить константу равновесия для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$  при 800К, если при 298К значение  $K_p$  равно  $4,13 \cdot 10^{10}$ . Тепловой эффект этой реакции составляет  $-103,7$  кДж/моль.

**3 I-71.** Константа равновесия для реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при температуре 1000К равна 1,36, а при температуре 1200К – 0,68. Определите тепловой эффект этой реакции.

**3 I-72.** Значение  $K_p$  для реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$  при температуре 1000К составляет  $4,03 \cdot 10^{-16}$ . Какое значение  $K_p$  будет отвечать этой реакции при температуре 2000К, если тепловой эффект для нее составляет 561,3 кДж/моль.

### Вопросы, выносимые на экзамен

**T I-1.** Основные термодинамические понятия и определения: система, типы систем, термодинамические параметры, функции состояния, процесс, типы процессов, обратимые и необратимые процессы.

**T I-2.** Внутренняя энергия системы. Работа и теплота как формы передачи энергии.

**T I-3.** Первый закон термодинамики. Основные формулировки и аналитическое выражение.

**T I-4.** Применение первого закона термодинамики к некоторым процессам, в которых может совершаться работа расширения.

**T I-5.** Термохимия. Тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса, как следствие первого закона термодинамики.

**T I-6.** Энтальпия образования. Теплота образования. Стандартные величины. Расчет тепловых эффектов с использованием стандартных величин. Связь тепловых эффектов при постоянном давлении и постоянном объеме.

**T I-7.** Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа (дифференциальная и интегральная формы).

**T I-8.** Теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры. Связь  $C_p$  и  $C_v$  для идеальных газов.

**T I-9.** Второй закон термодинамики. Основные формулировки и аналитические выражения. Фундаментальное уравнение Гиббса.

**T I-10.** Энтропия. Ее определение и свойства. Энтропия, как термодинамический критерий самопроизвольности процессов в изолированной системе. Расчет изменения энтропии в различных процессах.

**Т I–11.** Статистическое объяснение второго закона термодинамики. Энтропия и вероятность. Уравнение Больцмана.

**Т I–12.** Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Расчет абсолютных энтропий. Стандартные энтропии.

**Т I–13.** Понятие о свободной энергии Гиббса и Гельмгольца. Условия самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия. Зависимость потенциала Гиббса от температуры и давления.

**Т I–14.** Химические потенциалы, их физический смысл.

**Т I–15.** Закон действующих масс. Различные выражения для констант равновесия. Связь между  $K_p$  и  $K_c$ .

**Т I–16.** Изменение энергии Гиббса при протекании реакции. Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа.

**Т I–17.** Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье–Брауна. Зависимость константы равновесия от температуры и давления.

Репозиторий ВГУ

## РАЗДЕЛ II. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

**Ключевые слова (понятия).** Растворенное вещество. Растворитель. Раствор. Идеальный раствор. Активность. Коэффициент активности. Коллигативные свойства. Криоскопия. Эбуллиоскопия. Осмотическое давление. Азеотроп. Изотонический коэффициент. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Ионное произведение воды. Произведение растворимости. Ионная сила раствора. Электропроводность. Подвижность ионов. Числа переноса. Кондуктометрия. Фаза. Число независимых компонентов. Число степеней свободы. Фазовые равновесия. Диаграмма состояния вещества. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы. Термический анализ. Кривая расслоения. Критическая температура растворимости. Закон распределения. Экстракция.

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

1. основные термины и определения, изучаемые в данной теме;
2. понимание сущности получения раствора, как результата комплексного физико-химического процесса;
3. способы выражения концентрации компонентов раствора;
4. термодинамику растворов;
5. свойства разбавленных растворов нелетучих веществ;
6. умение применять законы Коновалова для анализа диаграмм «давление пара – состав раствора» и «температура кипения раствора – состав раствора»;
7. использование неодинакового состава жидкого раствора и равновесного с ним пара для разделения жидких смесей на чистые вещества;
8. особенности образования раствора электролита и основные положения электростатической теории сильных электролитов;
9. использование понятия электропроводности растворов.
10. умение использовать правило фаз Гиббса;
11. принцип построения диаграмм состояния различных систем;
12. применение уравнение Клапейрона-Клаузиуса к фазовым равновесиям в однокомпонентных системах;
13. суть и практическое применение процесса экстракции.

**После усвоения содержания раздела Вы можете:**

1. уяснить способы выражения концентрации растворенного вещества в жидких растворах и классификацию растворов на жидкие, твердые и газовые;
2. рассмотреть термодинамический подход к процессу образования растворов, а также уяснить отличие идеальных растворов от предельно разбавленных и неидеальных растворов;
3. показать изменение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с чистым растворителем, общего и парциального давления от содержания растворенных веществ для идеальных и неидеальных растворов;
4. рассмотреть причины повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания (эбуллиоскопия и криоскопия) растворов;
5. получить представление об осмосе и осмотическом давлении;
6. уяснить причины электролитической диссоциации и количественно охарактеризовать ее через степень диссоциации;
7. определить значения изотонического коэффициента, отражающего коллективные свойства растворов электролитов;
8. выразить количественно способность растворов электролитов проводить элек-

- трический ток через удельную и мольную электропроводность;
9. охарактеризовать способность растворов электролитов проводить электрический ток при помощи абсолютной скорости движения ионов, подвижности ионов и чисел переноса;
  10. уяснить закон независимого движения ионов при бесконечном разбавлении электролитов;
  11. показать условия фазовых переходов и по правилу Гиббса найти фазовый состав системы;
  12. уяснить принципы построения диаграмм состояния и фазовых диаграмм по кривым охлаждения;
  13. получить представление о сущности закона распределения и процесса извлечения веществ путем экстракции.

**Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.**

Раствор может иметь любое агрегатное состояние. Поэтому различают твердые, жидкие и газообразные (последние обычно называют газовыми смесями) растворы. Обычно компоненты раствора разделяют на **растворитель (р-ль)** и **растворенное вещество (р.в.)**. Свойства раствора существенно зависят от **состава**. Поэтому важнейшими характеристиками раствора являются концентрации его компонентов. **Концентрация раствора** – это содержание растворенного вещества (в молях или граммах) в определенном объеме или массе раствора или растворителя.

Если концентрация растворенного вещества не превышает 0,1 моль/л, раствор неэлектролита обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому последним обычно можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно и для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества, а также частиц растворенного вещества между собой, вводится эмпирическая величина, заменяющая концентрацию – **активность (эффективная концентрация)  $a$** . Активность – это термодинамическая величина, подстановка которой вместо концентрации в формулу для идеального раствора делает ее справедливой для реального раствора. Активность связана с концентрацией через **коэффициент активности ( $f$ )**, который является мерой отклонения свойств реального раствора от свойств идеального раствора:  $a = fC$ .

Образование раствора является комплексным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. При растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия.

### **Растворы неэлектролитов**

Рассмотрим свойства сильно разбавленных растворов (мольная доля менее 0,005) нелетучих веществ, которые являются неэлектролитами. Известно, что ряд свойств разбавленных растворов не зависит от природы растворенного вещества, а только от его концентрации. Такие свойства называются **коллигативными**. К ним относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (первый

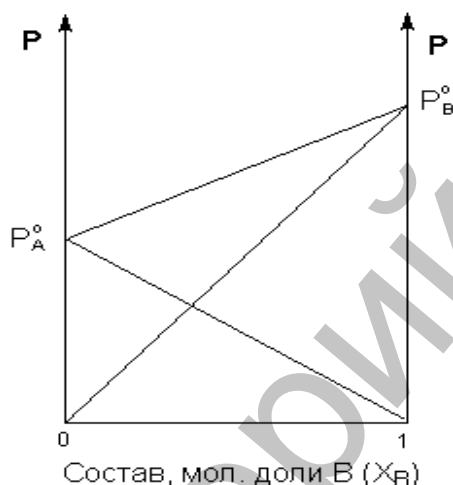


закон Рауля); повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора по сравнению с чистым растворителем (второй закон Рауля); осмотическое давление.

Для идеального раствора выполняется следующая закономерность, называемая **первым законом Рауля** :

**Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.**

$$P_i = P_i^0 X_i$$



**Рис. 4 Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации**

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой первого закона Рауля:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B$$

**Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.**

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют идеальными растворами. **Идеальными при любых концентрациях** являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и др.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

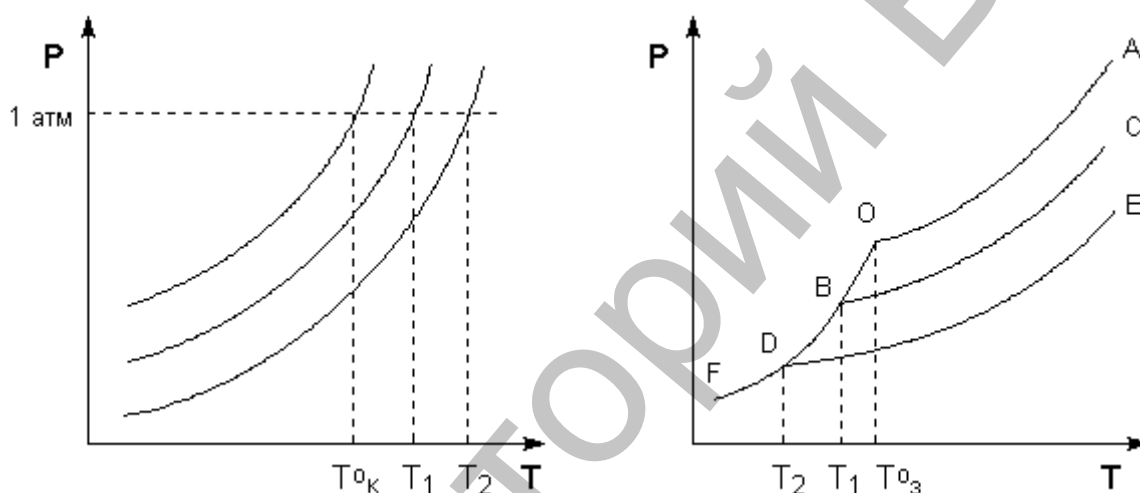
**Второй закон Рауля** формулируется следующим образом (рис. 5):

**Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.**

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m, \quad \Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m, \quad \Delta T_{\text{кип}} = T - T_{\text{кип}}^0,$$

где  $T_{\text{зам}}^0$  и  $T_{\text{кип}}^0$  – температура замерзания и температура кипения чистого растворителя;  $T_{\text{зам}}$  и  $T_{\text{кип}}$  – температура замерзания и температура кипения раствора;  $K$  – **криоскопическая постоянная растворителя** (она равна понижению температуры замерзания раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя);  $E$  – **эбуллиоскопическая постоянная растворителя** (она равна повышению температуры кипения раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя);  $m$  – моляльная концентрация раствора.



**Рис. 5 Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов**

Второй закон Рауля является следствием из первого и справедлив только для бесконечно разбавленных растворов. Данные по повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания растворов можно использовать для расчета молекулярной массы растворенного вещества:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot g_1},$$

$$M = \frac{1000 \cdot E \cdot g_2}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g_1}.$$

где  $g_1$  – масса растворителя в граммах,  $g_2$  – масса растворенного вещества в граммах.

В 1748 году А.Нолле обнаружил явление перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – **осмос** (рис. 6).

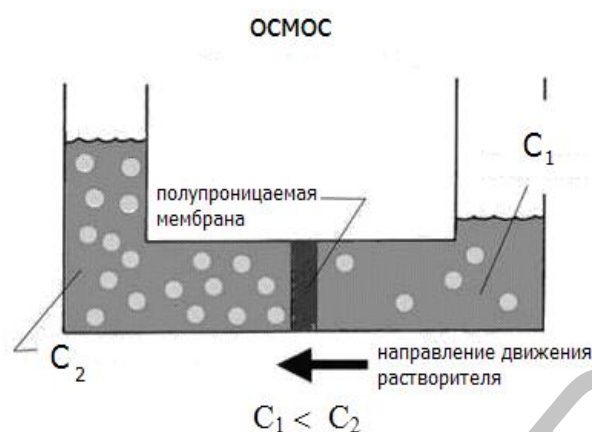


Рис. 6 Схема осмоса

Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя в раствор через мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель, есть **осмотическое давление ( $\pi$ )**. Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры и молярной концентрации раствора  $C$  и может быть рассчитано по уравнению:

$$\pi = CRT$$

Данное уравнение есть математическая запись **закона Вант-Гоффа**:

**осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.**

Осмотические явления могут быть обращены. Если внешнее давление в растворе превысит осмотическое, то химический потенциал растворителя в растворе станет больше, чем в чистом растворителе, и начнется диффузия растворителя в обратном направлении (из раствора). Этот обращенный осмос, получивший название **обратного осмоса** (рис. 7), имеет очень большое практическое значение. Таким путем может быть в больших масштабах осуществлено опреснение морской воды. Для этого морскую воду подвергают высокому гидростатическому давлению, превышающему осмотическое давление, в результате чего из морской воды через специальную перегородку диффундирует пресная вода.

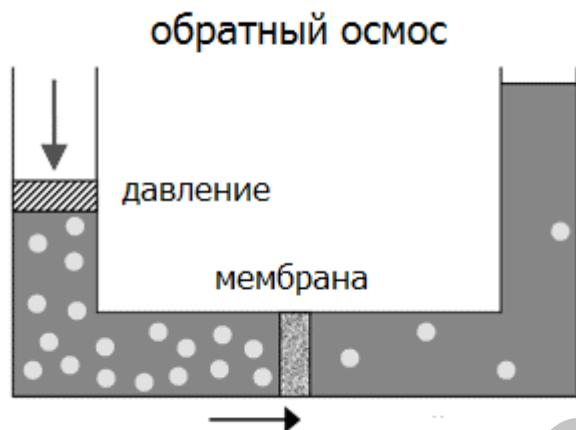


Рис. 7 Схема обратного осмоса

**Давление пара идеальных и реальных растворов.** Если компоненты бинарного (состоящего из двух компонентов) раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента (относительное содержание компонентов в парах будет, как правило, отличаться от содержания их в растворе – пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже). Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Общее давление пара, согласно первому закону Рауля, равно:

$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B = P_B^0 X_B + P_A^0 (1 - X_B) = P_A^0 - X_B (P_A^0 - P_B^0)$$

Таким образом, для идеальных бинарных растворов зависимость общего и парциального давления насыщенного пара от состава раствора, выраженного в мольных долях компонента В, является линейной при любых концентрациях (рис. 8).

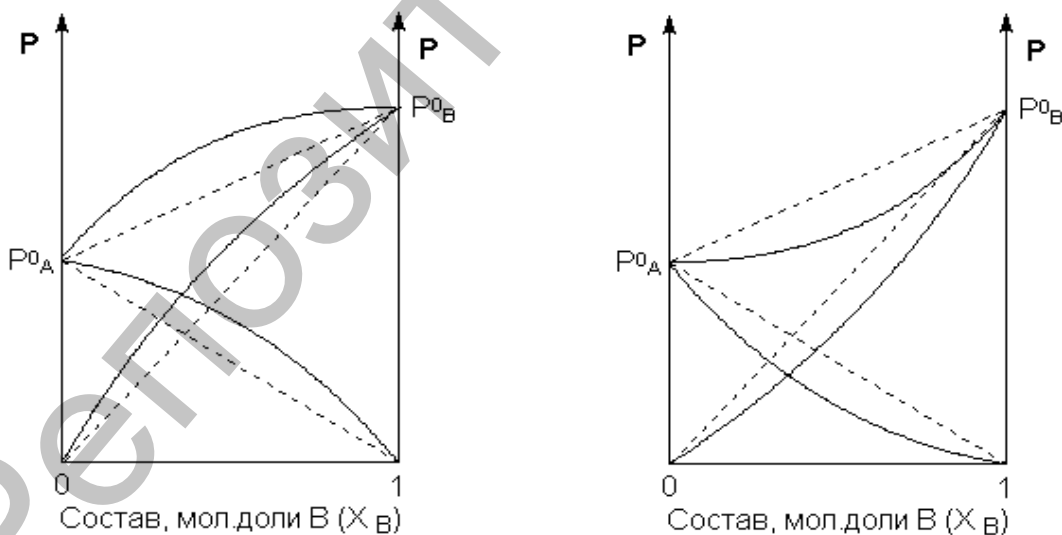


Рис. 8 Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных и отрицательных отклонениях от закона Рауля

Для реальных растворов данные зависимости являются криволинейными. Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные парциальные давления паров над смесью бу-

дут больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (положительные отклонения). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, парциальные давления паров компонентов будут меньше вычисленных (отрицательные отклонения). Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ). Для растворов с небольшими отклонениями от идеальности справедлив **первый закон Коновалова**:

**Пар относительно богаче равновесной с ним жидкости тем компонентом, добавление которого в раствор увеличивает общее давление пара и понижает температуру кипения.**

Если положительные или отрицательные отклонения от идеальности велики, а давления насыщенного пара и температура кипения компонентов близки, то такие растворы подчиняются **второму закону Коновалова**:

**Точкам максимума или минимума (экстремальным точкам) на кривых общего давления насыщенного пара и температуры кипения соответствуют растворы, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара. Такие растворы называют азеотропными – не раздельно кипящими, т.е. практически избавиться от пара невозможно. Азеотроп при данном давлении не разделяется на компоненты.**

Неодинаковость состава жидкого раствора и равновесного с ним пара позволяет использовать процессы испарения и конденсации для разделения жидких смесей на чистые вещества.

### Растворы электролитов

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф ввел в уравнения для растворов электролитов поправку – **изотонический коэффициент ( $i$ )**:

$$\pi = iCRT; \quad \Delta T_{\text{зам}} = iKm; \quad \Delta T_{\text{кип}} = iEm.$$

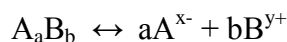
Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах: электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют; диссоциация является обратимым равновесным процессом; силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными). Несмотря на упрощенность (не рассматриваются причины диссоциации, не учитываются силы взаимодействия между частицами, не учитывается образование сольватов и др.) теория электролитической диссоциации позволила объяснить ряд опытных фактов.

Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие **степень диссоциации  $\alpha$** , которая равна отношению числа молекул  $n$ , распавшихся на ионы, к общему числу молекул  $N$ :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ( $\alpha \geq 0,3$ ), средней силы ( $0,03 < \alpha < 0,3$ ) и слабые ( $\alpha \leq 0,03$ ).

Процесс диссоциации **слабых электролитов** является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой **константой диссоциации (K)**. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением:



константа диссоциации может быть выражена следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]}$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение можно записать в виде:

$$K = \frac{[A^{x-}] [B^{y+}]}{[AB]}$$

Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации  $\alpha$  на общую концентрацию электролита  $C$  ( $\alpha C$ ), то получаем математическое выражение **закона разбавления Оствальда**:

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

Для разбавленных растворов  $\alpha \rightarrow 0$ , следовательно  $(1 - \alpha) \rightarrow 1$ . Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C$$

Степень диссоциации слабого электролита связана с изотоническим коэффициентом следующей зависимостью:

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

Для бинарного электролита ( $n = 2$ ) получаем:  $\alpha = i - 1$ . Данное соотношение позволяет, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

Предположение Аррениуса о том, что в растворе **сильного электролита** также существует динамическое равновесие между молекулами и ионами, как и у слабых электролитов, оказалось ошибочным. Экспериментальные исследования показали, что, во-первых, величина константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации (т.е. к растворам сильных электролитов неприменим закон действующих масс) и, во-вторых, никакими методами не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов непродиссоциировавшие молекулы. Это позволило сделать вывод, что сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Качественная **теория сильных электролитов** была разработана **П.Дебаем и Г.Хюккелем** (1923). Основные положения данной теории следующие: ионы электролита взаимодействуют друг с другом (силы взаимодействия электростатические и могут быть рассчитаны по законам электростатики); растворитель влияет на взаимодействие ионов (это влияние учитывается введением диэлектрической постоянной растворителя как непрерывной однородной среды); взаимодействие иона (в теории он называется центральным) с окружающими его ионами электролита в среднем равноценно его взаимодействию с воображаемой **ионной атмосферой**, обладающей непрерывным распределением электрического заряда; размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

Существенным моментом данной теории является использование понятия об ионной атмосфере. Центральный ион притягивает к себе ионы противоположного знака и отталкивает одноименные ионы. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. Таким образом, в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают так называемую **кажущуюся степень диссоциации**, т.е. величину  $\alpha$  с поправкой на межйонное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Предположение об электростатическом взаимодействии ионов объясняет отличие растворов сильных электролитов от идеальных растворов. Вычисляя работу образования ионной атмосферы, можно количественно оценить степень отклонения раствора от идеальности и найти средний коэффициент активности электролита ( $f_{\pm}$ ). В результате получается уравнение **предельного закона Дебая-Хюккеля**, справедливое для сильно разбавленных бинарных растворов сильных электролитов:

$$\lg f_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I},$$

где  $z_+$  и  $z_-$  – заряды ионов,  $A$  – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при  $T=298\text{K}$   $A=0,509$ );  $I$  – ионная сила раствора.

Следовательно, для разбавленных водных растворов электролитов при  $T=298\text{K}$ :

$$\lg f_{\pm} = -0,509z_+z_-\sqrt{I}.$$

**Ионная сила раствора ( $I$ )** выражает общий эффект электростатического взаимодействия всех ионов в растворе и равна полусумме концентраций ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2.$$

Это уравнение является теоретическим обоснование **закона ионной силы**:

**средний коэффициент активности электролита определяется только ионной силой раствора и не зависит от природы и концентрации отдельных ионов.**

Для расчета коэффициента активности отдельных ионов используют следующее уравнение:

$$\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{I}.$$

Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0,01 моль/л.

Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода). Основной характеристикой проводника электрического тока является его **электрическое сопротивление (R)**, которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника (**l**) и обратно пропорционально площади поперечного сечения (**S**). Коэффициентом пропорциональности является **удельное сопротивление материала ( $\rho$ )** – это сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и поперечное сечение 1 см<sup>2</sup>. Единицей измерения удельного сопротивления является Ом.

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно величину, обратную удельному сопротивлению – **удельную электропроводность ( $\chi$ )**. **Удельная электрическая проводимость** – это электропроводность, которой в однородном электрическом поле обладает раствор электролита, находящийся между двумя параллельными электродами площадью 1 см<sup>2</sup> каждый и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей измерения удельной электрической проводимости является Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> или См·см<sup>-1</sup>.

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электропроводности раствора. **Молярная (эквивалентная) электропроводность растворов электролитов ( $\lambda$ )** – это электропроводность, которой в однородном электрическом поле обладает раствор, содержащий 1 моль(эquiv) растворенного электролита и помещенный между двумя параллельными электродами расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Единицей измерения удельной электрической проводимости является Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль(эquiv)<sup>-1</sup> или См·см<sup>2</sup>·моль(эquiv)<sup>-1</sup>.

С удельной электропроводностью  $\chi$  и молярной концентрацией раствора  $C$  молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \chi}{C}$$

Молярная электропроводность раствора связана с абсолютными скоростями движения катионов и анионов  $U_+$  и  $U_-$  уравнение Аррениуса:

$$\lambda = \alpha F (U_+ + U_-),$$

где  $F$  – постоянная Фарадея (96 500 Кл).

Величина равная произведению абсолютной подвижности иона ( $U$ ) на постоянную Фарадея ( $F$ ) называется **подвижностью иона** ( $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  – подвижности катиона и аниона).

$$\lambda_+ = F U_+; \lambda_- = F U_-$$

Следовательно:  $\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$ .



Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется **предельной подвижностью иона** ( $\lambda_+^0$  и  $\lambda_-^0$  – подвижности катиона и аниона при бесконечном разбавлении).

Согласно закону Кольрауша о независимом движении ионов:

**при бесконечном разбавлении раствора ионы электролита движутся независимо друг от друга, а эквивалентная электрическая проводимость складывается из предельных подвижностей катионов и анионов.**

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Вклад различных ионов в электропроводность проводника может быть неодинаков. Доля тока, переносимая данным ионом  $i$ , называется **числом переноса** ( $t_i$ ).

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{C_i \lambda_i}{\sum C_i \lambda_i}$$

Причем по определению  $\sum t_i = 1$ .

На измерении зависимости электропроводности растворов и газов от концентрации раствора электролита или состава газовой смеси основан **кондуктометрический метод анализа**. Эта зависимость при определенной температуре приблизительно прямо пропорциональна. **Прямая кондуктометрия** сводится к построению градуировочного графика зависимости электропроводности раствора от его концентрации (зависимость эта имеет вид прямой). Измерив, электропроводность исследуемого раствора, находят по графику содержание анализируемого вещества.

Измерение электропроводности раствора позволяет найти ряд физико-химических констант (степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита, произведение растворимости труднорастворимого вещества и др.)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} ; K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}$$

При использовании метода кондуктометрического титрования конечную точку титрования устанавливают по изменению электропроводности раствора. Она соответствует минимуму электропроводности на кривой кондуктометрического титрования. Этот метод можно использовать для титрования мутных и окрашенных растворов без использования индикатора. Недостатком данного метода является то, что электропроводность раствора зависит от концентрации всех ионов, поэтому проводить определение данного иона в присутствии других можно не всегда точно.

### Фазовые равновесия

**Фазовыми равновесиями** называют равновесия, которые устанавливаются между определенными фазами при физических процессах перехода вещества из одной фазы в другую. Основными понятиями теории фазовых равновесий являются: фаза, число независимых компонентов и число степеней свободы (термодинамическая степень свободы, вариантность системы).

**Фаза (Ф)** – гомогенная часть системы отделенная от других ее частей поверхностью раздела фаз.

**Число независимых компонентов (К)** – это наименьшее число индивидуальных веществ в системе, достаточное для образования всех фаз данной системы. В сложной системе число независимых компонентов определяют путем вычитания из общего числа веществ, имеющихся в системе, числа уравнений, связывающих их концентрации.

**Число степеней свободы (С) системы** – это число независимых термодинамических параметров (давление, температура, напряженность магнитного или электрического поля и др.), которые можно произвольно менять в некоторых пределах без изменения числа фаз. Системы, у которых число степеней свободы равно нулю, единице, двум, трем называют соответственно нонвариантными, моновариантными, дивариантными, тривариантными.

**Уравнение Гиббса**, выражающее **правило фаз**, можно записать так:

$$C = K - \Phi + m,$$

где  $m$  – число внешних параметров, характеризующих данную систему (давление, температура, напряженность магнитного и электрического полей и др.).

Если из внешних параметров на систему влияют только температура и давление, то уравнение Гиббса приобретает следующий вид:

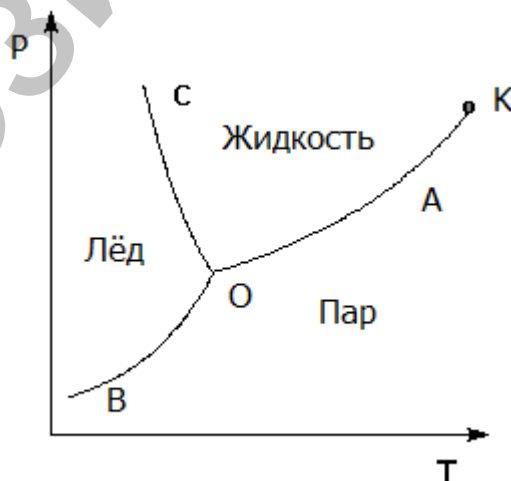
$$C = K - \Phi + 2$$

Если система конденсированная, то ее свойства практически не зависят от давления. Следовательно уравнение Гиббса в данном случае будет выглядеть следующим образом:

$$C = K - \Phi + 1$$

**Диаграммы равновесия однокомпонентных систем.** В однокомпонентной системе каждая фаза может быть описана своим уравнением состояния  $f(P, V, T)$ . Поэтому задание двух параметров (например,  $P$  и  $T$ ) однозначно определит состояние фазы. Другими словами, каждая точка в координатах  $P$  и  $T$  соответствует какому-то состоянию однокомпонентной системы.

В соответствии с правилом фаз в такой системе при наличии одной фазы имеется две степени свободы ( $C=1-1+2=2$ ), система дивариантна. При одновременном сосуществовании в равновесии двух фаз – одна степень свободы ( $C=1-2+2=1$ ), система моновариантна. При равновесии трех фаз – нуль степеней свободы ( $C=1-3+2=0$ ), система нонвариантна. Более трех фаз в однокомпонентной системе быть не может. Переводя эти рассуждения на геометрический язык, получаем: на диаграмме состояния в координатах  $P, T$  фазе соответствует область, равновесию двух фаз – линия, равновесию трех фаз – точка.



**Рис. 9** Диаграмма состояния воды

ОА – кривая кипения; ОС – кривая кристаллизации; ОВ – кривая сублимации;  
О – тройная точка.

В качестве примера диаграммы состояния однокомпонентной системы рассмот-

рим диаграмму состояния воды (рис. 9). Линии ОА, ОВ и ОС разделяют диаграмму на три области, соответствующие газообразному, жидкому и твердому состоянию. В любой из трех областей можно произвольно менять в известных пределах (не выходя за пределы области) оба параметра – температуру и давление, не изменяя фазового состояния системы.

Любая точка на линиях ОА, ОВ и ОС отвечает двухфазной системе. Так, любая точка на линии ОС отвечает равновесию между твердой и жидкой фазами; на линии ОВ – равновесию между льдом и паром; на линии ОА – равновесию между жидкой водой и паром. Находясь на любой из этих линий нельзя произвольно менять оба параметра  $P$  и  $T$ , не нарушая фазового состояния системы, но один из этих параметров (любой) можно менять в известных пределах произвольно.

Точка О ( $T = -0,0076^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 613,28 \text{ Па}$ ) соответствует равновесию между всеми тремя фазами. При любом изменении температуры и давления равновесие нарушится.

На кривой равновесия жидкость – пар ОА имеется точка К, в которой данная кривая прекращается. Дело заключается в том, что вдоль линии ОА с ростом температуры плотность жидкости уменьшается (тепловое расширение), а плотность насыщенного пара возрастает вследствие очень быстрого роста его давления. Таким образом, все свойства сосуществующих фаз сближаются, и при температуре, при которой эти фазы перестают различаться, теплота перехода падает до нуля. Эта точка называется **критической**. Для каждого вещества она характеризуется своими значениями критической температуры, критического давления и критического молярного объема. Для воды эти значения таковы:  $T_{\text{кр}} = 647,31\text{К}$ ;  $P_{\text{кр}} = 2,212 \cdot 10^7 \text{ Па}$ ;  $V_{\text{кр}} = 56 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Выше критической температуры существует только одна аморфная фаза.

**Диаграммы равновесия двухкомпонентных систем.** Учение о зависимости свойств многокомпонентных систем (давление пара, температура плавления, внутреннее строение и структура, твердость, электрическая проводимость и др.) и условий их существования от состава получило название «**физико-химический анализ**». Основным приемом, используемым в этом методе: построение диаграмм состояния, т.е. графической зависимости различных свойств системы от ее состава и внешних условий

Рассмотрим наиболее характерные диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

**Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твердом состоянии не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений.**

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния кадмий (А) – висмут (В) (рис. 10).  $T_{\text{пл}}(\text{А})$  и  $T_{\text{пл}}(\text{В})$  — температуры плавления веществ А (Cd) и В (Bi). Над линиями ВЭ и АЭ, называемыми линиями *ликвидуса* (от латинского liquidus – жидкий), находится гомогенная жидкая фаза (расплав кадмия и висмута). В этой области система однофазна и обладает двумя степенями свободы:  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ . Между линиями ВЭ и КЭ, а также АЭ и МЭ находятся двухфазные области (кристаллический висмут + расплав и кристаллический кадмий + расплав). Например, в точке С содержится чистое вещество висмут и раствор, а в точке D — чистое вещество кадмий и раствор, состав которого отвечает точке E. В точках, лежащих в этих областях, система обладает одной степенью свободы (два компонента, две фазы:  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

В точке Э происходит как кристаллизация висмута, так и кристаллизация кадмия. Эта точка называется **эвтектической**. Точка Э отвечает равновесию между жидким расплавом, твердым висмутом и твердым кадмием (два компонента, три фазы). В этой точке система невариантна, число степеней свободы равно  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Жидкость, которая находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами одновременно, называется **эвтектической**, ее состав – **эвтектическим составом**, температура, при которой существует такое равновесие – **эвтектической температурой**. В

эвтектической точке образуется идеально перемешанная смесь очень мелких кристалликов (высокодисперсная смесь), которая обладает иными физическими свойствами, чем простая механическая смесь сравнительно крупных кристаллов обоих компонентов системы.

Ниже линии  $KM$  могут находиться лишь кристаллы веществ А и В.

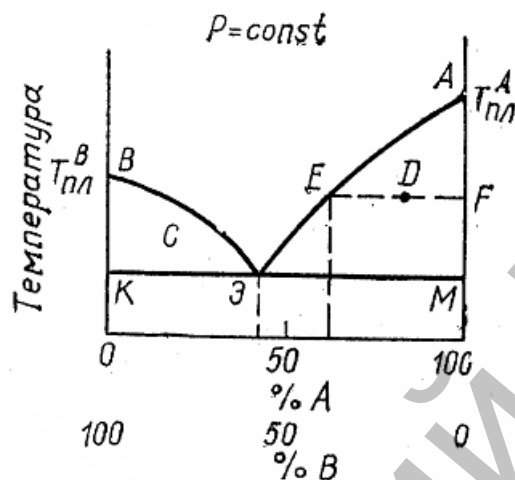


Рис. 10 Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

Данные, необходимые для построения диаграмм плавкости бинарных систем, получают методом термического анализа, который является частным случаем физико-химического анализа. Он основан на экспериментальном установлении температур фазовых превращений при медленном изменении температуры изучаемой системы. По полученным данным строят кривые охлаждения или кривые нагревания.

Если измерять температуру двухкомпонентного расплава при постепенном охлаждении через одинаковые промежутки времени и результаты наносить на график время – температура ( $t - T$ ), то получатся кривые скорости охлаждения. При охлаждении расплава чистого вещества на кривой скорости понижения температуры появляется площадка («остановка») (отрезок  $A$  или  $B$ ), обусловленная выделением теплоты кристаллизации расплава в точке его затвердевания (рис. 11).

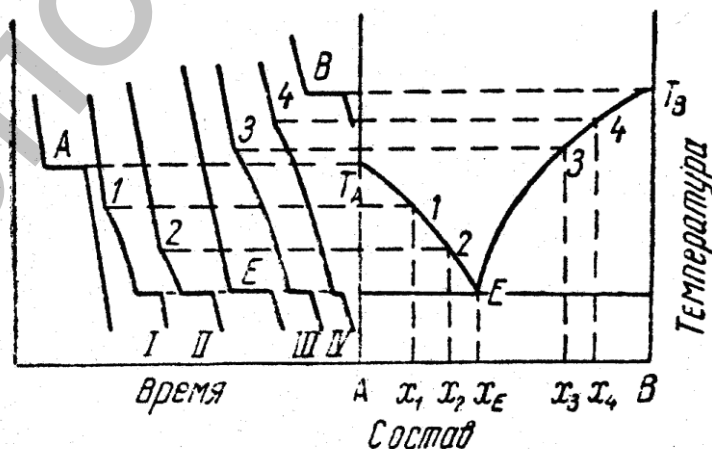


Рис. 11 Пример построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения (система, образующая одну эвтектику)

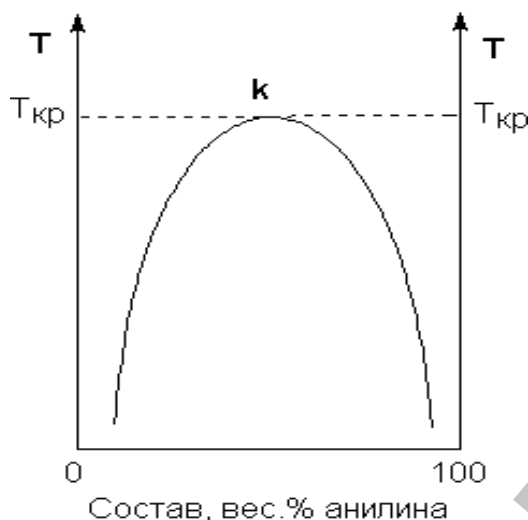
При наличии одной эвтектики и при условии, что компоненты не образуют твердых растворов, кривые охлаждения смеси имеют иной вид. При охлаждении расплава состава 1 кривая время – температура имеет один излом, вызванный началом кристаллизации компонента  $A$ ; по мере хода кристаллизации  $A$  скорость охлаждения меняется по кривой. Начиная с точки  $T_E$ , температура во времени остается постоянной, этот участок соответствует кристаллизации эвтектики, как целого. Далее кривая характеризует скорость охлаждения твердой фазы.

Вполне аналогичную картину можно получить для расплава состава 4 с той лишь разницей, что в этом случае участок кривой (линия  $T_B E$  на рисунке) будет соответствовать кристаллизации компонента  $B$ . Чем ближе по составу расплав к эвтектике, тем короче участки кристаллизации  $B$  и тем длиннее участки кристаллизации эвтектики, так как масса эвтектики увеличивается. Если рассмотреть охлаждение расплава состава самой эвтектики  $E$ , то на кривой понижения температуры окажется только одна площадка.

Изломы кривых  $t - T$  позволяют построить диаграмму плавкости. Если провести горизонталь через точку  $T_E$  и отложить по вертикали вниз отрезки, пропорциональные или равные длинам участков кристаллизации эвтектики, то, проведя прямые через точки концов отрезков, можно получить так называемый *треугольник Таммана*. Если в результате опытов получен такой треугольник, это означает, что никаких особых точек, кроме эвтектики на кривых плавкости нет. Подобным же образом можно проводить исследование двухфазных систем путем их нагревания.

**Ограниченно растворимые жидкости.** Существуют жидкости, которые при смешивании не образуют однородную систему. Их равновесная смесь состоит из двух отдельных жидких слоев, представляющих собой различные фазы, отличающиеся по концентрации компонентов. Путем длительного и энергичного встряхивания можно получить лишь неустойчивую эмульсию, которая самопроизвольно расслаивается на две жидкости, причем сверху будет жидкость с меньшей плотностью. Эти жидкости не являются чистыми веществами, а представляют собой растворы с преимущественным содержанием одного из компонентов. Состав этих равновесных слоев незначительно зависит от внешнего давления, но зависит от температуры. С ростом температуры растворимость одного компонента в другом может, как увеличиваться, так и уменьшаться. Температура, при которой наступает неограниченная взаимная растворимость, называется **критической температурой растворимости**. Если неограниченная растворимость наступает при повышении температуры, то такие системы называются системами с **верхней критической температурой растворимости** (анилин – вода) (рис. 12). Если неограниченная растворимость наступает при понижении температуры, то такие системы называются системами с **нижней критической температурой растворимости** (триэтиламин – вода). Существуют также системы и с верхней, и с нижней критической температурой растворимости (никотин – вода).

Кривая, выражающая зависимость состава равновесных слоев от температуры называется **кривой расслоения**. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей (система двухфазна). Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при критической температурой растворимости ( $T_{кр.}$ ) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. За пределами  $T_{кр.}$  смесь гомогенна и представляет собой раствор.



**Рис. 12 Система с верхней критической температурой растворимости анилин – вода**

Если смесь, характеризуется точкой *C*, расположенной внутри двухфазной системы, при температуре *T*, то она расслаивается на раствор анилина в воде, состав которого определяется точкой *A* и на раствор воды в анилине, состав которого определяется точкой *B*. Участки *BC* и *CB* являются нодами участка *AB* и характеризуют количества этих растворов.

Для таких систем справедливым является правило прямолинейного диаметра, сформулированное Алексеевым В.Ф.).

**Если состав выражается в массовых процентах, то середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, образуют прямую линию, пересекающую кривую расслоения в точке, отвечающей критической температуре растворимости (пунктирная линия *kd*).**

Возьмем систему из двух компонентов, которые при смешении образуют две жидкие фазы. Введем в эту систему третий компонент, способный растворяться в каждой из этих фаз. В результате получается трехкомпонентная система, состоящая из двух растворов третьего компонента.

Для таких систем экспериментально установлен закон распределения:

**отношение концентраций третьего добавленного компонента в обоих жидких, не смешивающихся друг с другом фазах при определенной температуре есть величина постоянная и не зависит от величин концентраций в отдельности. Данная величина равна коэффициенту распределения *K*.**

$$K = \frac{C_1}{C_2},$$

где  $C_1$  – концентрация третьего компонента в первом жидком слое,  $C_2$  – концентрация третьего компонента во втором жидком слое.

Величина *K* зависит от температуры, свойств вещества и свойств фаз.

Данный закон позволяет объяснить экстракцию. **Экстракция** – это процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя. Разделение веществ данным методом основано на различии в растворимости их в различных несмешивающихся растворителях.

В некоторых случаях, когда коэффициент распределения невелик, экстракцию проводят несколько раз. При этом каждый раз определенная доля вещества извлекается

из водного раствора. Порции экстрагента затем объединяют и анализируют.

Для  $n$ -го числа экстракций

$$g_n = g_0 \left( \frac{V}{V + K\nu} \right)^n,$$

где  $n$  – число экстракций;  $g_0$  – начальная масса извлекаемого компонента;  $g_n$  – масса извлекаемого компонента в растворе после  $n$  экстракций;  $V$  – объем исследуемого раствора;  $\nu$  – объем приливаемого растворителя;  $K$  – коэффициент распределения.

Из этой формулы следует, что большей эффективности экстракции (меньшему  $g_n$ ) соответствует больший объем  $\nu$  добавленного растворителя, больший коэффициент распределения  $K$  и особенно увеличение числа экстракций  $n$ , поскольку  $n$  определяет показатель дроби, которая меньше единицы.

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

Вычислите температуру замерзания 15%-ного раствора сахара в воде. Криоскопическая константа равна 1,86.

**Решение:**

Применяем уравнение:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{\Delta T_{зам.} \cdot g_1},$$

где  $g_1$  – масса растворителя в граммах (85 г),  $g_2$  – масса растворенного вещества в граммах (15 г),  $K=1,86$ ,  $M=342$  г/моль.

Из этого уравнения находят, что  $\Delta T_{зам.} = 0,96^\circ\text{C}$ . Температура замерзания чистой воды равна  $0^\circ\text{C}$ , следовательно, температура замерзания 15%-ного раствора сахара равна:

$$T_{зам} = 0^\circ\text{C} - 0,96^\circ\text{C} = -0,96^\circ\text{C}$$

#### Пример 2

Бензол и толуол образуют почти идеальный раствор. При  $30^\circ\text{C}$  давление паров бензола равно 16000 Па, а давление паров толуола - 5000 Па. Чему равно общее давление паров раствора, содержащего по 100 г каждого вещества?

**Решение:**

Для идеальных растворов применимо уравнение закона Рауля:

$$P_1 = P_1^0 X_1$$

где  $P_1$  - давление пара компонента 1 над раствором (бензола);  $P_1^0$  - давление пара чистого компонента 1;  $X_1$  - молярная доля компонента 1 в растворе. Общее давление пара  $P$  равно:

$$P = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2$$

Молярные доли бензола и толуола в растворе вычисляем по формулам:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где  $n_1$  - число молей компонента 1 (бензола);  $n_2$  - число молей компонента 2 (толуола).

Вычисляем молярную долю бензола:

$$X_1 = \frac{100/78}{100/78 + 100/92} = 0,54$$

где 78 и 92 - молекулярные массы бензола и толуола.

Молярная доля толуола в растворе равна:  $X_2 = 1 - 0,54 = 0,46$ .

Общее давление пара равно:

$$P = 16000 \cdot 0,54 + 5000 \cdot 0,46 = 10940 \text{ Па.}$$

### Пример 3

Давление пара диэтилового эфира при  $25^{\circ}\text{C}$  равно 537 мм рт.ст. Чему равно давление пара над раствором 2 г бензальдегида в 100 г эфира при этой температуре (бензальдегид в этих условиях практически не испаряется)?

### Решение:

Закон Рауля:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_{P.B.}}{n_{P.B.} + n_{P-ЛЯ}},$$

где  $P^0$  - давление насыщенного пара над чистым растворителем;  $P$  - давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $n_{P.B.}$  - число молей растворенного вещества;  $n_{P-ЛЯ}$  - число молей растворителя.

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

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_{P.B.}}{n_{P-ЛЯ}}$$

$$n_{P.B.} = 2/106 = 0,019 \text{ моль, } n_{P-ЛЯ} = 100/74 = 1,35 \text{ моль}$$

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

### Пример 4

В сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный  $1/32\text{N}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ , помещены электроды площадью  $S = 3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  на расстоянии  $l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  друг от друга. При напряжении 10 В через раствор идет ток силой  $I = 4,3058 \cdot 10^{-3} \text{ А}$  при  $T = 298 \text{ К}$ . Определите степень диссоциации, константу диссоциации и pH раствора, если при указанной температуре подвижности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  соответственно равны:

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

### Решение:

Степень диссоциации  $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ ;  $\lambda = \chi / C$ ;  $\chi = I \cdot l / (VS)$ ;  $\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ .

Следовательно,

$$\alpha = \frac{\chi}{C(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})} = \frac{4,3058 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 32}{10 \cdot 3 \cdot 10^{-4} (34,982 + 4,09)} = 0,02351$$

Константа диссоциации и pH рассчитываются следующим образом:

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

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



### Пример 5

Эквивалентная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора нитрата серебра равна  $11,57 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Число переноса нитрат-иона равно  $0,527$ . Определите подвижность ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

#### Решение:

Подвижность ионов и числа переноса связаны соотношением:

$$t_a = l_a / (l_k + l_a)$$

Эквивалентная электрическая проводимость разбавленного раствора может быть вычислена как сумма подвижностей ионов  $\lambda_\infty = l_k + l_a$ ,

откуда

$$l_a = 0,527 \cdot 11,57 = 6,1 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв},$$

$$l_k = 11,57 - 6,1 = 5,47 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

**З П–1.** Анализом установлена эмпирическая формула вещества –  $\text{CH}_2\text{O}$ . Для определения истинной формулы должно быть найдено значение  $M_r$ . С этой целью навеска вещества массой  $1 \text{ г}$  была растворена в воде массой  $100 \text{ г}$ , и для полученного раствора определена температура замерзания, которая оказалась равной  $-0,103^\circ\text{C}$  ( $K=1,86$ ). Определите истинную формулу вещества.

**З П–2.** Раствор, содержащий  $0,512 \text{ г}$  неэлектролита в  $100 \text{ г}$  бензола, кристаллизуется при  $5,286^\circ\text{C}$ . Температура кристаллизации бензола  $5,5^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа  $5,1$ . Вычислите молекулярную массу растворённого вещества.

**З П–3.** Раствор содержал  $3,04 \text{ г}$  камфоры  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  в  $100 \text{ г}$  бензола и кипел при  $80,714^\circ\text{C}$ . Температура кипения чистого бензола  $80,2^\circ\text{C}$ . Вычислите эбулиоскопическую постоянную бензола.

**З П–4.** Температура кристаллизации раствора, содержащего  $66,3 \text{ г}$  растворённого вещества в  $500 \text{ г}$  воды, равна  $-0,558^\circ\text{C}$ . Вычислите молекулярную массу растворённого вещества, если криоскопическая константа воды  $1,86$ .

**З П–5.** Сколько граммов мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  следует растворить в  $250 \text{ г}$  воды, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26^\circ\text{C}$ ? Эбулиоскопическая константа воды  $0,52$ .

**З П–6.** Вычислите температуру кипения раствора нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  в бензоле с массовой долей растворенного вещества  $5\%$ . Температура кипения бензола  $80,2^\circ\text{C}$ . Эбулиоскопическая константа его  $2,57$ .

**З П–7.** Раствор, содержащий  $25,65 \text{ г}$  некоторого электролита в  $300 \text{ г}$  воды, кристаллизуется при  $-0,465^\circ\text{C}$ . Вычислите молекулярную массу растворённого вещества, если криоскопическая константа воды  $1,86$ .

**З П–8.** Сколько граммов анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  надо растворить в  $50 \text{ г}$  этилового эфира чтобы температура кипения раствора стала выше температуры кипения эфира на  $0,53^\circ\text{C}$ ? Эбулиоскопическая константа этилового эфира  $2,12$ .

**З П–9.** Определите сильный или слабый электролит уксусная кислота, если раствор, содержащий  $0,571 \text{ г}$  кислоты в  $100 \text{ г}$  воды, кристаллизуется при температуре  $-0,181^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа воды  $1,86$ .

**З П–10.** Раствор  $1,7 \text{ г}$  хлорида цинка в  $250 \text{ г}$  воды кристаллизуется при температуре  $-0,24^\circ\text{C}$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в этом растворе, если

криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–11.** Температура замерзания раствора серной кислоты с массовой долей 10% равна  $-5,5^{\circ}\text{C}$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации кислоты в этом растворе, если криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–12.** Температура кристаллизации раствора 2,93 г NaCl в 50 г воды равна  $-3,35^{\circ}\text{C}$ . Определите кажущуюся степень диссоциации NaCl, если криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–13.** Кажущаяся степень диссоциации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе, содержащем 0,795 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 300 г воды, равна 90%. При какой температуре замерзает раствор? Криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–14.** Вычислите кажущуюся степень диссоциации раствора хлорида натрия, замерзающего при  $-0,617^{\circ}\text{C}$  и содержащего в 200 г воды 2,5 г соли, если криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–15.** Раствор, содержащий 0,636 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 120 г воды, замерзает при  $-0,225^{\circ}\text{C}$ . Определить кажущуюся степень диссоциации, если криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–16.** При какой температуре закипит раствор, содержащий 9 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 150 г воды? Кажущаяся степень диссоциации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе 0,44. Криоскопическая константа воды 1,86.

**3 II–17.** Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , содержащего 34,8 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в 200 г воды, зная, что температура кипения раствора  $100,728^{\circ}\text{C}$ . Эбулиоскопическая константа воды 0,52.

**3 II–18.** Давление насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  при  $40^{\circ}\text{C}$  равно 7375,9 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 10 г глицерина в 400 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

**3 II–19.** Давление насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  при  $50^{\circ}\text{C}$  равно 12334 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 200 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

**3 II–20.** Давление пара раствора, содержащего 13 г нелетучего растворенного вещества в 100 г воды, при  $28^{\circ}\text{C}$  равно  $0,0365 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества, предполагая, что раствор идеальный. Давление пара воды при  $28^{\circ}\text{C}$  равно  $0,0374 \cdot 10^5$  Па.

**3 II–21.** При  $25^{\circ}\text{C}$  давление паров воды равно  $0,0316 \cdot 10^5$  Па. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 10 г мочевины в 200 г  $\text{H}_2\text{O}$ ?

**3 II–22.** Этанол и метанол образуют почти идеальные растворы. При  $20^{\circ}\text{C}$  давление пара этанола равно  $0,05933 \cdot 10^5$  Па, а метанола -  $0,11826 \cdot 10^5$  Па. Рассчитайте: а) молярные доли метанола и этанола в растворе, полученном при смешивании по 100 г каждого; б) парциальные давления и общее давление пара раствора; в) молярную долю метанола в паре.

**3 II–23.** При температуре 298 К давление паров воды равно 23,7 мм рт.ст. чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 7 г мочевины в 180 г воды?

**3 II–24.** При 333 К давление пара этанола 352,7 мм рт.ст., а давление пара метанола при этой же температуре составляет 625 мм рт.ст. Принимая, что раствор идеальный и его состав по 50 весовых % каждого из спиртов, определите состав пара над этим раствором.

**3 II–25.** Вычислите давление паров воды над 25%-ным раствором глюкозы при 293 К. Давление паров воды при этой температуре равно 17,4 мм рт.ст.

**3 II–26.** Эквивалентная электрическая проводимость  $0,00102 \text{ н } \text{CH}_3\text{COOH}$  равна при  $25^{\circ}\text{C}$   $4,815 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$ . Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении  $39,06 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$ . Рассчитайте степень диссоциации уксусной ки-

слоты при этой концентрации и константу диссоциации.

**3 П–27.** Вычислите эквивалентную электрическую проводимость  $0,05\text{н}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ , если известно, что при бесконечном разведении  $\lambda_\infty = 39,10 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$  и  $K_{\text{дис}} = 1,8\cdot 10^{-5}$ .

**3 П–28.** Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора бромида таллия при  $20^\circ\text{C}$  равна  $2,158\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Эквивалентная электрическая проводимость этой соли при бесконечном разбавлении  $13,83 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Вычислите растворимость бромида таллия.

**3 П–29.** Удельная электрическая проводимость раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  при  $C_1 = 0,0109 \text{ кмоль}/\text{м}^3$   $\chi = 1,22\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ ; при  $C_2 = 0,0219 \text{ кмоль}/\text{м}^3$   $\chi = 1,73\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Рассчитайте соответствующие указанным концентрациям раствора значения эквивалентных электрических проводимостей, степеней диссоциации и концентрации ионов гидроксидов. Определите также значение константы диссоциации данного электролита, если эквивалентная электрическая проводимость раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  при бесконечном разбавлении  $\lambda_\infty = 27,1 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ .

**3 П–30.** При  $18^\circ\text{C}$  эквивалентная электрическая проводимость иодистоводородной кислоты при бесконечном разбавлении  $\lambda_\infty = 38,4 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ , а удельная электрическая проводимость  $\text{HI}$  ( $C = 0,406 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$ )  $\chi = 13,32\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Каково значение активности ионов водорода в растворе?

**3 П–31.** Эквивалентная электрическая проводимость  $\lambda$  при  $25^\circ\text{C}$  раствора уксусной кислоты при разведении  $32\text{м}^3$  равна  $0,92 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ ,  $\lambda_\infty = 38,9 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Определите константу диссоциации.

**3 П–32.** Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении пикрата калия при  $25^\circ\text{C}$  равна  $10,397 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ , подвижность иона  $\text{K}^+$  равна  $7,358 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Вычислите подвижность пикрат-иона и его число переноса.

**3 П–33.** Растворимость умеренно растворимого ферроцианида кобальта  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  определялась измерением удельной электрической проводимости в насыщенном растворе. Найдено, что при  $25^\circ\text{C}$  насыщенный раствор имеет удельную электрическую проводимость  $2,06\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ , в то время как удельная электрическая проводимость используемой воды была  $4,1\cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Подвижность иона  $\text{Co}^{2+}$   $4,3 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Определите растворимость  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  в воде при  $25^\circ\text{C}$ .

**3 П–34.** Водный раствор  $\text{LiX}$  концентрации  $0,1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$  имеет удельную электрическую проводимость  $0,9 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Ионная электрическая проводимость  $\text{Li}^+$   $3,95 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Определите эквивалентную электрическую проводимость раствора и ионную электрическую проводимость аниона  $\text{X}^-$ .

**3 П–35.** Удельная электрическая проводимость водного раствора пропионовой кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  при концентрации 1% по массе и температуре  $298,2\text{K}$  составляет  $4,79\cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Считая, что плотность раствора равна  $1\cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ , рассчитайте рН этого раствора, если  $\lambda_{\text{H}^+} = 34,98 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ , а  $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-} = 3,58 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ .

### Вопросы, выносимые на экзамен

**Т П–1.** Общая характеристика растворов. Идеальный раствор. Термодинамические свойства идеальных растворов. Первый закон Рауля.

**Т П–2.** Разбавленные растворы нелетучих веществ. Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов: понижение давления пара над раствором, понижение температуры замерзания раствора, повышение температуры кипения. Осмос и осмотическое давление.

**Т II–3.** Растворы летучих жидких веществ. Растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля. Причины отклонений. Законы Коновалова. Азеотропные смеси.

**Т II–4.** Общие особенности растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Степень диссоциации. Связь между степенью диссоциации и изотоническим коэффициентом.

**Т II–5.** Термодинамические свойства растворов электролитов. Ионная сила раствора. Средняя ионная активность, средний ионный коэффициент активности и методы его определения. Закон ионной силы.

**Т II–6.** Электростатическая теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля. Понятие об ионной атмосфере. Уравнение предельного закона Дебая-Гюккеля.

**Т II–7.** Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность.

**Т II–8.** Понятия абсолютной скорости, подвижности и чисел переноса. Закон Кольрауша.

**Т II–9.** Кондуктометрический метод анализа. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.

**Т II–10.** Равновесие в гетерогенных системах. Определение понятий: фаза, число независимых компонентов, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса.

**Т II–11.** Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграмма состояния чистого вещества.

**Т II–12.** Двухкомпонентные системы. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Термический анализ. Закон распределения.

## РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

**Ключевые слова (понятия).** Элементарный акт. Механизм реакции. Исходный реагент. Продукт реакции. Скорость реакции. Молекулярность реакции. Порядок реакции. Константа скорости реакции. Лимитирующая стадия реакции. Энергия активации. Активированный комплекс. Катализатор. Носитель. Промотор. Каталитический яд.

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

1. основные термины и определения химической кинетики;
2. понимание сущности молекулярности и порядка реакции;
3. особенности кинетики реакций различных порядков;
4. способы нахождения порядка реакции и константы скорости реакции;
5. особенности кинетики гетерогенных и сложных реакций;
6. влияние температуры на скорость реакции;
7. сущность теории активных столкновений и теории активированного комплекса, как основных теорий химической кинетики;
8. особенности фотохимических и цепных реакций;
9. особенности каталитических процессов; сущность и основные теории катализа.

**После усвоения материала Вы можете:**

1. определить роль химической кинетики, вывести выражения для скорости химических реакций и кинетические уравнения химических реакций, связывающие скорость химических реакций с концентрацией реагирующих веществ;
2. классифицировать химические реакции по молекулярности и по формальному признаку, определяемому порядком реакции, а также уяснить причины несоответствия порядка и молекулярности реакции;
3. вывести кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков;
4. определить по экспериментальным данным порядок реакции методом подстановки экспериментальных данных в кинетические уравнения различных порядков, графическим путем или по периоду полураспада;
5. найти зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры, уяснить суть таких понятий, как энергия активации, активные частицы;
6. рассмотреть роль активированного комплекса, стерического фактора и их влияние на скорость химической реакции и определение константы скорости по уравнению Аррениуса;
7. рассмотреть кинетические особенности обратимых, последовательных, параллельных реакций;
8. определить причины образования активных частиц, рассмотреть особенности неразветвленных и разветвленных цепных реакций;
9. уяснить механизм фотохимических реакций, особенности поглощения света средой, понятие о квантовом выходе и определение скорости фотохимической реакции;
10. рассмотреть особенности и причины каталитических реакций, виды каталитических реакций и их механизм, скорость, а также специфику ферментативных реакций.

**Кинетикой химических процессов** называют учение о скорости их протекания и о зависимости скорости реакции от различных факторов: концентрации реагирующих компонентов, температуры, влияния различных веществ.

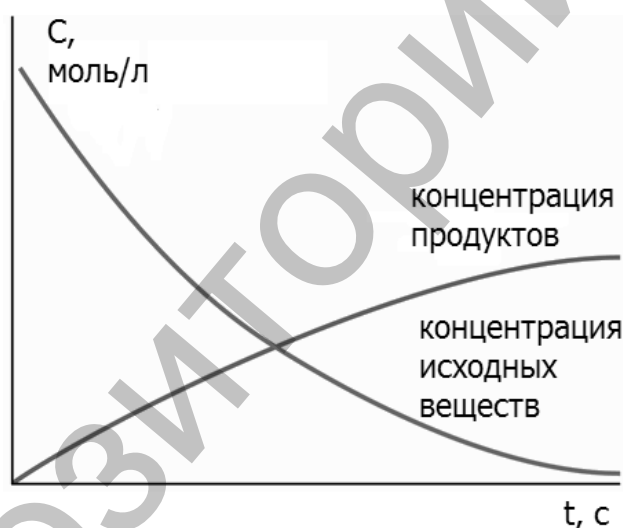
На молекулярном уровне протекание реакции – это изменение состава молекул. Единичное взаимодействие молекул, которое приводит к образованию новых частиц, называется **элементарным актом**. **Молекулярность химической реакции** равно числу молекул или других частиц, принимающих участие в элементарном акте реакции (различают моно-, би- и тримолекулярные реакции).

Любая химическая реакция – это бесконечное число элементарных актов. Если эти акты односторонние, то реакция – **одностадийная (элементарная)**. Разнообразные одновременно происходящие элементарные акты характерны для **сложной (многостадийной) реакции**. Совокупность всех стадий в целом дает **механизм реакции**.

**Важнейшими понятиями** в кинетике являются скорость реакции, константа скорости реакции, молекулярность и порядок реакции.

**Скорость химической реакции** – это реальная возможность протекания реакции, которая разрешена термодинамикой. Для гомогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ во времени в единице объема; для гетерогенной реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ во времени на единице поверхности раздела фаз.

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов или продуктов от времени есть кинетическая кривая (рис. 13).



**Рис. 13** Кинетические кривые для исходных веществ и продуктов реакции

В случае односторонних (необратимых) химических реакций (здесь и далее рассматриваются только односторонние реакции) очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ( $\Delta C_{\text{исх}} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени  $\Delta t$  записывается следующим образом:

$$V_{CP} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная от концентрации по времени:

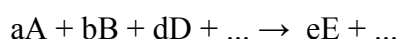
$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и др

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагирующих веществ) в любой момент времени. Для этого необходимо знать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Основной постулат химической кинетики утверждает, что:

**Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.**

Например, для реакции



можно записать:

$$V = k \cdot C_A^x C_B^y C_D^z \dots$$

Коэффициент пропорциональности **k** есть **константа скорости химической реакции**. Константа скорости численно равна скорости данной реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны между собой и равны 1 моль/л. Она зависит от природы реагирующих веществ и от температуры.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и характеризуется **кинетическим уравнением** химической реакции. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показатели степеней при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции есть **частный порядок реакции** по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ( $x + y + z$ ) представляет собой **общий порядок реакции**. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени.

Порядок реакции – это экспериментальная величина, он связан с опытной зависимостью скорости реакции от концентрации исходных веществ. В отличие от порядка молекулярность реакции – это понятие теоретическое. Для простых реакций, протекающих в полном соответствии со стехиометрическим уравнением и проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, в большинстве случаев порядок реакции отличается от молекулярности. Например, пусть один из компонентов нашей реакции (например, B) находится в большом избытке, то в ходе реакции его концентрация будет изменяться незначительно и не окажет влияния на скорость реакции. Следовательно, в данном случае порядок реакции будет отличаться от молекулярности.

Не совпадает порядок и молекулярность реакции для гетерогенных процессов, для каталитических и сложных реакций.

В химической кинетике принято **классифицировать реакции по величине общего порядка реакции**. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

**Реакции нулевого порядка.** Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0$$

**Реакции первого порядка.** Для реакции первого порядка  $A \rightarrow B$  мгновенная скорость характеризуется уравнением:

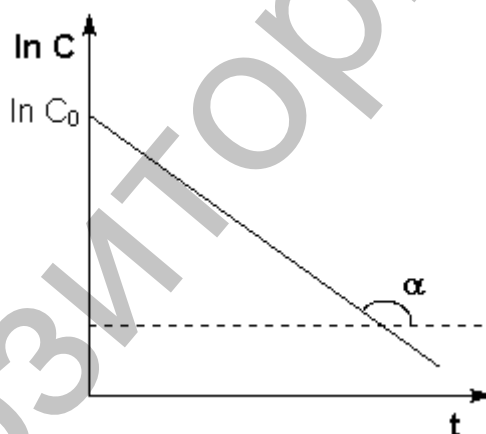
$$V = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt}$$

После интегрирования выражения данного уравнения получаем:

$$\ln C = -kt + g$$

Константу интегрирования  $g$  определим из начальных условий: в момент времени  $t = 0$  концентрация  $C$  равна начальной концентрации  $C_0$ . Отсюда следует, что  $g = \ln C_0$ . Получаем:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$$



**Рис. 14** Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка

Таким образом, логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 14) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = -tg\alpha$$

Кинетическое уравнение для реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Еще одной кинетической характеристикой реакции является **период полупревращения ( $t_{1/2}$ )** – это время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной концентрацией. Для реакций первого порядка время



полуупреждения является величиной, не зависящей от начальной концентрации исходного вещества.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

**Реакции второго порядка.** Для реакций второго порядка в случае, когда концентрации исходных веществ одинаковы, мгновенная скорость реакции определяется по уравнению:

$$V = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt}$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

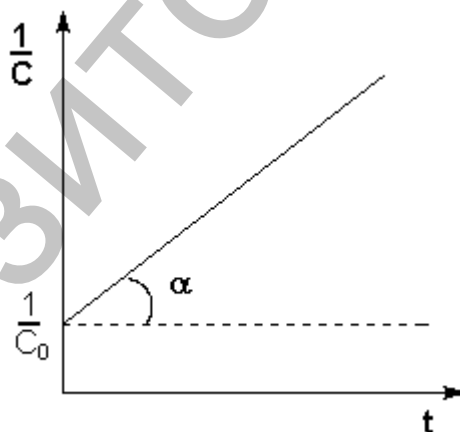
$$\frac{1}{C} = k_2 t + g$$

Постоянную интегрирования  $g$ , как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$$

Таким образом, для реакций второго порядка, при равенстве концентраций исходных веществ, характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 15) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k = \operatorname{tg} \alpha$$



**Рис. 15** Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка

Концентрации реагирующих веществ к моменту времени определяются по уравнению:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

Период полуупреждения  $t_{1/2}$  для реакции второго:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{1/2 C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k C_0}$$

Если начальные концентрации реагирующих веществ  $C_{0,A}$  и  $C_{0,B}$  различны, то мгновенная скорость определяется по уравнению:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B$$

В этом случае для константы скорости получаем выражение

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} \cdot C_B}$$

Для определения порядка реакции используют следующие методы:

1. **Метод подстановки.** Рассчитывают константу скорости реакции, подставляя экспериментальные значения в уравнения реакций для различных порядков, и смотрят, где будут получаться близкие по значению константы.

2. **Графический метод.** Экспериментальные значения наносят на график, подбирая оси таким образом, что график представлял собой прямую линию. Например, прямая линия получается в координатах  $\ln C = f(t)$ , следовательно, данная реакция первого порядка, если в координатах  $\frac{1}{C} = f(t)$  – реакция второго порядка.

3. **Метод периода полупревращения.** Период полупревращения реакций различных порядков по разному зависит от начальной концентрации исходного вещества. На основании влияния начальной концентрации исходного вещества на период полупревращения делаем заключение о порядке реакции. Например, период полупревращения реакции не зависит от начальной концентрации исходного вещества, следовательно, данная реакция первого порядка.

4. **Метод Вант-Гоффа.** Данный метод позволяет находить не только целые, но и дробные порядки. Для этого необходимо знать скорости данной реакции ( $V_1$  и  $V_2$ ) при двух концентрациях исходных веществ ( $C_1$  и  $C_2$ ). Тогда  $V_1 = k C_1^n$ , а  $V_2 = k C_2^n$ . Найдём отношение  $V_1$  к  $V_2$ .

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{C_1}{C_2} \right)^n$$

Прологарифмировав и выразив из данного уравнения порядок реакции, получим:

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}.$$

Для расчета порядка реакции можно использовать и графический метод Вант-Гоффа. Для этого необходимо прологарифмировать уравнение  $V = k C^n$ . В результате логарифмирования получим уравнение:

$$\ln V = \ln k + n \ln C.$$

Из уравнения вытекает, что логарифм концентрации линейно зависит от логарифма скорости реакции и порядок реакции численно равен тангенсу угла наклона прямой к оси логарифма концентрации.

5. **Метод изоляции (избытка).** Данный метод позволяет определить частный порядок по каждому веществу в отдельности. Общий порядок реакции даст сумма порядков по всем реагирующим веществам. Если скорость реакции характеризует уравнение:  $V = k C_B^x C_D^y$ , то сначала берут в избытке реагент В и определяют порядок по веществу D (y) одним из вышеперечисленных методов, например, по методу Вант-Гоффа. Затем аналогично определяют порядок по веществу В (x) взяв в избытке реагент D. Общий порядок реакции даст сумма порядков по веществам В и D (x+y). Таким же путем находят порядок реакции с большим числом реагентов.

**Кинетика сложных реакций.** Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Общая скорость многостадийных реакций определяется скоростью более медленной стадии, называемой поэтому, скоростьюопределяющей или лимитирующей стадией.

К сложным реакциям относятся **обратимые, параллельные, последовательные, сопряженные реакции**. Рассматривая кинетику сложных реакций необходимо исходить из **принципа независимости**: если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них независима от остальных и скорость ее прямо пропорциональна концентрации реагирующих в ней веществ, а общая скорость и состав продуктов определяется взаимосвязью всех независимых реакций.

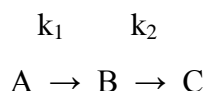
**Кинетика двусторонних (обратимых) реакций.** Для элементарной двусторонней реакции  $A + B \leftrightarrow D + E$  общая скорость в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E$$

По мере протекания двусторонней реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе двусторонней реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}$$

**Кинетика последовательных реакций.** Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся на одной стадии, расходуются на другой стадии. Схематично последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



Данная реакция идет через образование промежуточного продукта В. В определенный момент, скорость образования этого продукта проходит через максимум, следовательно, вместе с ней проходит через максимум и скорость образования конечного продукта С. Время достижения максимального выхода продукта ( $t_{\max}$ ) может быть рассчитано по формуле:

$$t_{\text{max}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

**Кинетика параллельных реакций.** Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции. Для таких реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скоростей элементарных стадий:

$$\frac{C_C}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}$$

**Кинетика гетерогенных химических реакций.** Гетерогенный процесс состоит из следующих стадий:

1. Диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. Активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности раздела фаз.
3. Химическое превращение адсорбированных частиц в продукты реакции.
4. Десорбция образовавшихся продуктов реакции.
5. Диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Все эти стадии влияют на скорость реакции. Однако, определяющее влияние на скорость реакции оказывает скорость самой медленной лимитирующей стадии. Стадии 1 и 5 называются диффузионными, стадии 2, 3 и 4 – кинетическими. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (так называемая **кинетическая область** гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (**диффузионная область** гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

**Влияние температуры на константу скорости реакции.** Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры на скорость реакции была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

**При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.**

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть **температурный коэффициент константы скорости реакции**  $\gamma$ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} ; k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции  $\gamma$  сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах  $\gamma$  становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

**Уравнение Аррениуса.** Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – **энергией активации**.

**Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.**

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции  $A + B \rightarrow C$ .

Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого **активированным комплексом** ( $K^\#$ ):



Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное состояние система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов.

Уравнение Аррениуса устанавливает полуэмпирическую зависимость константы скорости химической реакции от температуры.

$$k(T) = A \exp \left[ -\frac{E_A}{RT} \right]$$

Здесь  $A$  – постоянная интегрирования. Из уравнения Аррениуса нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя  $A$ , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре  $T_1$ , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре  $T_2$ :

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

**Теории химической кинетики.** Основная задача теории химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции. Рассмотрим две простейшие теории – теорию активных столкновений (ТАС) и теорию активированного комплекса (ТАК).

**Теория активных столкновений (ТАС)** основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами. В этой теории предполагается, что столкновение приведет к реакции, если выполняются два условия: 1) поступательная энергия относительного движения частиц превышает энергию активации  $E_A$ ; 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга. Первое условие вводит в выражение для константы скорости множитель  $\exp(-E_A/RT)$ , который равен *доле активных столкновений* в общем числе столкновений. Второе условие дает так называемый **стерический множитель  $P$**  – константу, характерную для данной реакции. Окончательное выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k(T) = P \cdot N_A \cdot Z_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right],$$

где  $P$  – стерический множитель,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $Z_0$  – частота столкновений,  $E_A$  – энергия активации. Это уравнение иногда называют **уравнением Траутса-Льюиса**.

В **теории активированного комплекса** (или, что то же, теории переходного состояния) элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Активированный комплекс рассматривается как состояние системы реагирующих веществ, соответствующее наибольшей энергии на пути реакции. Дополнительная энергия, необходимая для перехода системы из исходного состояния в активированный комплекс, представляет собой энергию активации  $E_A$ .

Основное уравнение ТАК имеет вид:

$$k(T) = \chi \frac{RT}{N_A h} \cdot K_C^\ddagger,$$

где  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент, учитывающий возможность обратного распада активированного комплекса;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $h$  – постоянная Планка;  $K_C^\ddagger$  – константа равновесия образования активированного комплекса.

В термодинамическом подходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ. Для этого константу равновесия, выраженную через концентрацию, переводят в константу, выраженную через давления. Последняя константа связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

$$K_p^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right).$$

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц,  $K_C^\ddagger = K_p^\ddagger$  и константа скорости выражается следующим образом:

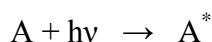
$$k(T) = \chi \frac{RT}{N_A h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \chi \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right).$$

Энтропийный множитель  $\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$  иногда интерпретируют как стерический множитель  $P$  из теории активных столкновений.

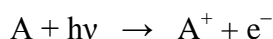
**Фотохимические реакции.** Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют **фотохимическими реакциями**.

Под действием квантов света может происходить:

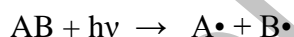
1. *Переход частиц в возбужденное электронное состояние* (переход электронов на высележащие орбитали):



2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул* с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



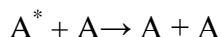
Переход частиц вещества в возбужденное электронное состояние (фотохимическая активация) – это, так называемая, первичная химическая реакция. Возбужденная частица  $A^*$  испытывает следующие превращения (вторичные реакции):

1. Флуоресценция – быстрое испускание света и переход в электронное состояние:

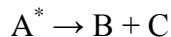


2. Фосфоресценция – испускание света с некоторой задержкой по времени

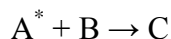
3. Дезактивация при соударении



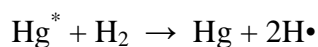
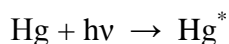
4. Диссоциация



5. Реакции с другими молекулами



6. Сенсбилизация – передача энергии активной молекулой другой молекуле, которая затем вступает в химическую реакцию.



При всех фотохимических процессах выполняется **закон Гротгуса**:

**Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.**

Между количеством лучистой энергии, поглощенной молекулами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое **законом фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна**:

**Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов электромагнитного излучения.**

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и так называемые вторичные процессы, для описания реакции вводится понятие **квантовый выход фотохимической реакции ( $\gamma$ )**:

**Квантовый выход фотохимической реакции есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.**

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от  $10^{-3}$  (фотохимическое разложение метилбромиды) до  $10^6$  (цепная реакция водорода с хлором); в общем случае, чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

Для фотохимических процессов справедлив **закон поглощения света Бугера-Ламберта-Бера**:

**Поглощенная в единицу времени световая энергия ( $I_{II}$ ) равна разности между интенсивностью падающего на среду ( $I_0$ ) и вышедшего из нее ( $I$ ) света.**

Математическая запись закона поглощения света Бугера-Ламберта-Бера:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl},$$

где  $T$  – светопропускание,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (не зависит от концентрации, а зависит от природы вещества, поглощающего свет, от длины волны и температуры).

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl,$$

где  $D$  – **оптическая плотность или поглощение**.

**Цепные реакции.** Цепные реакции протекают с участием свободных атомов, радикалов или иных активных частиц, исчезающих и вновь возникающих в отдельных элементарных актах, и состоящие из большого числа повторяющихся стадий. Для всех цепных реакций характерны три типичных стадии: зарождение цепи (инициация), развитие цепи и обрыв цепи. Различают **неразветвленные цепные реакции** (это реакции, в которых на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей частицы) и **разветвленные цепные реакции** (это реакции в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей частицы). Для предотвращения протекания цепных реакций используют специальные вещества (**ингибиторы цепных реакций**), которые, реагируя со свободными радикалами, превращают их в неактивные продукты.

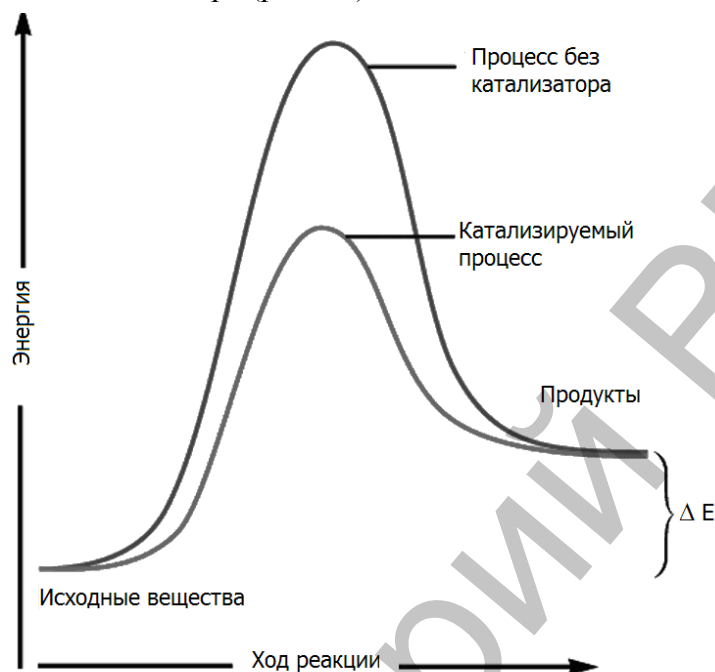
**Каталитические процессы.** Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают **положительный** и **отрицательный катализ** (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют **ингиби-**



*рованием*. Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*.

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при прохождении реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 16).



**Рис. 16 Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора и в присутствии катализатора**

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса,  $\Delta G$  ( $\Delta F$ ) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

**Гомогенный катализ** – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе.

**Автокатализ** – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов.

**Гетерогенный катализ** – каталитические реакции, идущие на поверхностях раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения.

3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса).
4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции.
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.
6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению. Для увеличения поверхности действия катализатора используют специальные вещества, называемые *носителями*. Для ускорения действия катализатора и предотвращения его спекания используют в небольших количествах специальные вещества, называемые *промоторами*. Явление снижения активности катализатора называется *отравлением катализатора*, а вещества, снижающие каталитическую активность, называются *каталитическими ядами*.

**Ферментативный катализ.** Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности: высокую активность и высокую специфичность.

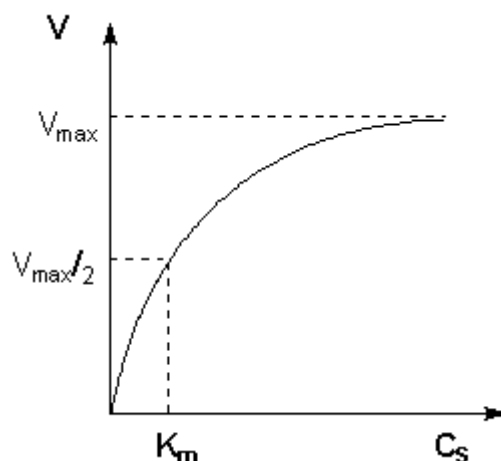
Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; таким образом, стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является лимитирующей.



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали (рис. 17), что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left( 1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1}$$

где  $K_m$  – *константа Михаэлиса*, численно равная концентрации субстрата при  $V = \frac{1}{2}V_{\max}$ . Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше  $K_m$ , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.



**Рис. 17** Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – рН среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале рН и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении рН или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

Образование фосгена по уравнению  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  является реакцией бимолекулярной.

Рассчитайте концентрацию фосгена через 2 ч после начала реакции.

Время, мин	0	24	42
Концентрация $\text{CO}$ или $\text{Cl}_2$ , кмоль/м <sup>3</sup> ( $C_{\text{CO}} = C_{\text{Cl}_2}$ )	0,0187	0,0173	0,0164

#### Решение:

Константу скорости определяем по уравнению

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)},$$

где  $t$  – время;  $x$  – изменение концентрации;  $a$  – начальная концентрация.

Тогда  $x_1 = 0,0187 - 0,0173 = 0,0014$ ;  $x_2 = 0,0187 - 0,0164 = 0,0023$ ;

$$K_1 = \frac{1}{24} \frac{0,0014}{0,0187 \cdot 0,0173} = 0,180 \text{ м}^3 / (\text{мин} \cdot \text{кмоль});$$

$$K_2 = \frac{1}{42} \frac{0,0023}{0,0187 \cdot 0,0173} = 0,179 \text{ м}^3 / (\text{мин} \cdot \text{кмоль});$$

$$K = 0,180 \text{ м}^3 / (\text{мин} \cdot \text{кмоль}).$$

Из уравнения константы скорости находим изменение концентрации исход-

ных веществ  $x$ , равное концентрации фосгена:

$$x = Kta^2 / (1 + Kta).$$

$$x = \frac{0,18 \cdot 120(0,0187)^2}{1 + 0,18 \cdot 120 \cdot 0,0187} = 0,00538 \text{ кмоль/м}^3.$$

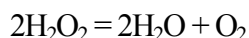
Через два часа концентрация фосгена стала равной  $0,00538 \text{ кмоль/м}^3$ .

### Пример 2

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

Время, мин	10	30	$\infty$
Объем выделившегося кислорода, см <sup>3</sup>	3,3	8,1	15,6

Определите порядок реакции



### Решение:

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

В реакцию вступают две молекулы пероксида водорода:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Исходная концентрация пероксида водорода пропорциональна полному объему кислорода, выделившемуся к концу реакции, т.е.  $15,6 \text{ см}^3$ . Уменьшение концентрации пероксида водорода за данный отрезок времени  $x$  пропорционально объему выделившегося за то же время кислорода. Подставив соответствующие значения в уравнении, находим:

$$K_2' = \frac{1}{10} \frac{3,3}{15,6 \cdot 12,3} = 0,00172 ;$$

$$K_2'' = \frac{1}{30} \frac{8,1}{15,6 \cdot 7,5} = 0,00231 .$$

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

Подсчитываем константу скорости по уравнениям:

$$K_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x} ;$$

$$K_1' = \frac{2,3}{10} \lg \frac{15,6}{12,3} = 0,0237 \text{ мин}^{-1} = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} ;$$

$$K_1'' = \frac{2,3}{30} \lg \frac{15,6}{7,5} = 0,0244 \text{ мин}^{-1} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} .$$

В этом случае константа скорости постоянна (в пределах неизбежных ошибок опыта) и среднее значение ее  $K = 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В этом случае константа достаточно устойчива. Таким образом, разложение пероксида водорода является реакцией первого порядка.

**Пример 3**

При изучении гидролиза этилацетата были получены следующие данные:

Время, мин	0	3,74	6,28	10,48	13,59	$\infty$
Концентрация этилацетата, кмоль/м <sup>3</sup>	0,01206	0,00884	0,0049	0,00549	0,00549	0,0000
Концентрация NaOH, кмоль/м <sup>3</sup>	0,02580	0,02257	0,02103	0,01923	0,01823	0,01374

Вычислите среднее значение константы скорости реакции.

**Решение:**

Как видно из условия задачи, начальные концентрации эфира и щелочи разные (щелочь в избытке). Поэтому подсчитываем значения константы скорости  $K$  по уравнению для бимолекулярной реакции, когда исходные концентрации  $a > b$ , т.е.

$$K = \frac{2,3}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где  $x$  – изменение концентрации;  $a$  – начальная концентрация вещества, находящегося в избытке, т.е. щелочи;  $b$  – начальная концентрация второго вещества (сложного эфира). Данные задачи запишем таким образом:

Время, с	0	$3,74 \cdot 60$	$6,28 \cdot 60$	$10,48 \cdot 60$	$13,59 \cdot 60$	$\infty$
Концентрация NaOH, кмоль/м <sup>3</sup>	$a$ 0,02580	$a-x_1$ 0,02257	$a-x_2$ 0,02103	$a-x_3$ 0,01923	$a-x_4$ 0,01823	$a-b$ 0,01374
Концентрация эфира, кмоль/м <sup>3</sup>	$b$ 0,01206	$b-x_1$ 0,00884	$b-x_2$ 0,00729	$b-x_4$ 0,00449	$b-x_4$ 0,00449	$b-x_5$ 0,0000

Подставляя данные в уравнение, вычисляем четыре значения констант  $K_1=5,73 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2=5,76 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_3=5,70 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_4=5,72 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{cp.}=5,73 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Пример 4**

Константа скорости разложения изменяется с температурой следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40
$K, \text{мин}^{-1}$	0,0093	0,0342

Вычислите энергию активации и константу скорости при  $30^\circ\text{C}$ .

**Решение:**

Определение энергии активации ведем по уравнению Аррениуса:

$$2,3 \lg \frac{K_2}{K_1} = A \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где  $A$  – константа уравнения Аррениуса. Энергия активации  $E = -AR$ . Решив уравнение относительно  $A$ , получим:

$$A = \frac{T_1 T_2 \cdot 2,31 \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_1 - T_2};$$

$$A = \frac{313 \cdot 298 \cdot 2,31 \lg \frac{0,0342}{0,0093}}{T_1 - T_2} \cong -8088;$$

$$E_a = 8,314 \cdot 8088 = 67247 \text{ Дж/моль}$$

На основании того же уравнения, приняв  $T_1=298\text{K}$ ,  $T_2=303\text{K}$ ,  $K_1=0,0093$  и  $A=-8080$ , получаем:

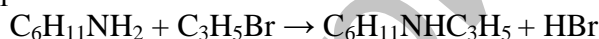
$$\lg K_{303} = \frac{A(T_1 - T_2)}{2,31 T_1 T_2} + \lg K_{298}$$

$$\lg K_{303} = \frac{8088 \cdot 5}{2,3 \cdot 298 \cdot 303} - 2,0315 = -1,8368;$$

$$K_{303} = 0,0146 \text{ мин}^{-1}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

**3 III–1.** Определите константу скорости протекания реакции взаимодействия циклогексиламина с бромистым аллилом

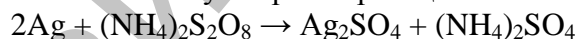


если известны следующие данные:

t, мин	4	12	16
x, % превращения	26,31	59,43	66,25

Опыт протекал при  $100^\circ\text{C}$  в бензольной среде.

**3 III–2.** Определите константу скорости реакции



если известны следующие опытные данные:

t, мин	5	15	25	35
$C_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	0,00030	0,00041	0,00056	0,00076

**3 III–3.** Разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна  $0,002 \text{ мин}^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$ . Определите (в %), сколько разложится  $\text{N}_2\text{O}_5$  за 2 часа.

**3 III–4.** В некоторой мономолекулярной реакции половина вещества распадается за 1000с. Сколько времени необходимо для разложения 0,9 части первоначального количества?

**3 III–5.** Во сколько раз потребуется больше времени, чтобы в мономолекулярной реакции прореагировало 99,9% исходного вещества по сравнению с тем временем, которое необходимо на первую половину реакции?

**3 III–6.** Омыление этилацетата NaOH является реакцией бимолекулярной. Для нейтрализации пробы в  $100 \text{ см}^3$  реагирующей смеси в различные моменты после начала реакции расходовалось на нейтрализацию NaOH в отдельных пробах следующее количество  $0,043\text{н HCl}$ :

t, мин	0	4,89	10,37	28,18	$\infty$
n, количество 0,043н HCl, см <sup>3</sup>	61,95	50,59	42,40	29,36	14,92

Температура равна 10<sup>0</sup>С. Вычислите константу скорости этой реакции при указанной температуре.

**3 III–7.** Определите порядок реакции превращения цианата аммония в мочевины по следующим данным:

C, кмоль/м <sup>3</sup>	0,2	0,1	0,05
t, ч	9,45	19,15	37,07

**3 III–8.** Превращение органического вещества (реакция первого порядка) при 60<sup>0</sup>С прошло за 10 мин на 75,2%. Вычислите константу скорости реакции.

**3 III–9.** 0,01н раствор этилацетата CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> омыляется 0,002н NaOH за 28 мин на 10%. Через сколько минут будет омылен до такой же степени 0,005н NaOH?

**3 III–10.** При гидролизе пропилацетата CH<sub>3</sub>COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> были получены следующие данные:

Время от начала реакции, мин	60	350
Количество разложившегося эфира, %	18,17	69,12

Вычислите время, в течение которого разложилась половина начального количества эфира.

**3 III–11.** Константа скорости бимолекулярной реакции образования муравьиной кислоты действием пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на формальдегид HCOH равна 0,754, если концентрацию выразить в молях на литр, а время в часах. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через час после начала реакции, если смешать 1 л раствора 1 М HCOH с 3 л 1М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>?

**3 III–12.** При омылении метилацетата CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> гидроксидом натрия в течение 10 мин омыляется 20% эфира, если начальные концентрации растворов составляют 0,01 моль/л. Какова будет концентрация метилового спирта через 30 мин после начала реакции?

**3 III–13.** Раствор сахара концентрации 0,3 моль/л в течение 30 мин инвертируется на 33%. Через сколько времени инвертируется 80 и 90% сахара?

**3 III – (14-16).** По приведенным значениям констант скоростей реакций  $K_1$  и  $K_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  вычислите энергию активации и константу скорости заданной реакции при температуре  $T_3$  и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени  $t$ , если начальные концентрации  $C_0$  реагирующих веществ одинаковы. Порядок реакции считать по молекулярности.

Задачи	Реакции	$T_1, K$	$K_1^*$	$T_2, K$	$K_2^*$	$T_3, K$	t, мин	$C_0$ , кмоль/м
<b>3 III–14</b>	2HI=H <sub>2</sub> +I <sub>2</sub>	629	$8,09 \cdot 10^{-5}$	662	$5,88 \cdot 10^{-5}$	647	68	2,5
<b>3 III–15</b>	H <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub> =2HBr	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
<b>3 III–16</b>	2NO <sub>2</sub> =2NO+O	873	83,9	913	407	893	60	2,0

\* Размерность констант для реакций 1-го и 2-го порядков соответствует мин<sup>-1</sup> и мин<sup>-1</sup>·(кмоль/м<sup>3</sup>)

**3 III–17.** Константа скорости реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  равна 0,00363, а при  $86^\circ\text{C}$  равна 0,00112. Вычислите по формуле Аррениуса константу скорости этой реакции при  $25^\circ\text{C}$ .

**3 III–18.** Скорость реакции  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  в газовой фазе изучалась в высокочастотном разряде. Найдены следующие значения константы скорости:

T, K	586	910
K, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{10}$	$1,77 \cdot 10^{11}$

Определить энергию активации.

**3 III – (19-28).** По приведенным значениям констант скоростей при двух различных температурах  $T_1$  и  $T_2$  вычислите энергию активации реакции и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени  $t$ , если начальные концентрации  $C_0$  реагирующих веществ одинаковы. Порядок реакции считать по молекулярности.

Задачи	Реакции	$T_1, \text{K}$	$K_1^*$	$T_2, \text{K}$	$K_2^*$	$t, \text{мин}$	$C_0, \text{кмоль/м}^3$
<b>3 III–19</b>	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	60	0,09
<b>3 III–20</b>	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	599	0,00146	679	0,0568	28	2,83
<b>3 III–21</b>	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1525,2	47059	1251,4	1073	45	2,83
<b>3 III–22</b>	$\text{PH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{P}_2 + 3/2\text{H}_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	80	0,87
<b>3 III–23</b>	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	35	2,5
<b>3 III–24</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	15	1,85
<b>3 III–25</b>	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655,0	0,5310	745	67,7	10	0,8
<b>3 III–26</b>	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	283	2,307	318,1	21,6	15	0,90
<b>3 III–27</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288	0,0003	313	0,008	90	3,75
<b>3 III–28</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298	1,44	388	2,01	100	2,75

\*Размерность констант для реакций 1-го и 2-го порядков соответствует  $\text{мин}^{-1}$  и  $\text{мин}^{-1} \cdot (\text{кмоль/м}^3)$

**3 III–29.** При взаимодействии равных концентраций  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}$  (0,5 моль/л) при  $435 \text{ K}$  через 1 ч было обнаружено 0,05 моль/л  $\text{CO}_2$ . При какой температуре количество  $\text{CO}_2$  будет вдвое больше при тех же условиях, если  $E_a = 122,42 \text{ кДж/моль}$ ?

**3 III–30.** Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , если энергия активации равна  $125,61 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}$ ?

**3 III–31.** Реакция первого порядка протекает на 30% при  $25^\circ\text{C}$  за 30 мин, а при  $40^\circ\text{C}$  за 5 мин. Определите энергию активации.

**3 III–32.** Реакция термического разложения этана является реакцией первого порядка. При  $823 \text{ K}$  константа скорости этой реакции равна  $2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , а при  $903 \text{ K}$  –  $141,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . рассчитайте период полупревращения для этой реакции при  $873 \text{ K}$ .

**3 III–33.** В результате взаимодействия формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота (реакция 2-го порядка):  $\text{НСНО} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{НСООН} + \text{H}_2\text{O}$ . если смешать равные объемы 1М растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{НСНО}$ , то через 2 часа при  $333 \text{ K}$  концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,214 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите, через сколько времени прореагирует 90% исходных веществ.

**3 III–34.** Реакция  $\text{A} + \text{B} = \text{C}$  второго порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 с реакция проходит на 20%. За какое время она пройдет на 60%?

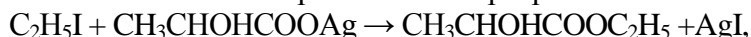


**3 III–35.** Распад оксида азота (I)  $N_2O \rightarrow N_2 + O$  при  $900^\circ C$  характеризуется данными, приведенными в таблице

Время, с	900	1800	3180	3900	4800	6000	7200
Степень превращения, %	16,5	32	50	57	65	73	78

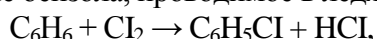
Определите среднее значение константы скорости и время полупревращения.

**3 III–36.** Константа скорости реакции получения сложного эфира по реакции обмена между йодистым этилом и  $\alpha$ -оксипропионатом серебра



проводимой в водно-спиртовой смеси при  $25^\circ C$ , равна  $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . для проведения этой реакции концентрации йодистого этила и  $\alpha$ -оксипропионата серебра берут одинаковыми. Какой исходной концентрации участников реакции соответствует время половинного превращения, равное 400 с?

**3 III–37.** Хлорирование бензола, проводимое в ледяной уксусной кислоте:



является реакцией второго порядка с константой скорости  $k = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ . Исходная концентрация бензола равна  $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ , а хлора –  $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Определите, за какое время образуется половина возможного при этих условиях количества хлорбензола.

**3 III–38.** Кинетика реакции:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$  изучалась по выделению кислорода во времени. Получили следующие результаты:

Замер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t$ , мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	$\infty$
$V_{O_2}$ , $\text{см}^3$	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Определите порядок, период полупревращения и константу скорости этой реакции.

**3 III–39.** Кинетика реакции образования фосгена:  $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$  изучалась путем наблюдения за изменением концентрации  $CO$  и  $Cl_2$  в смеси эквивалентного исходного состава. По нижеприведенным результатам эксперимента определите порядок, период полураспада и константу скорости этой реакции.

Замер	1	2	3	4	5	6
$t$ , мин	0	12	18	24	30	42
$c \cdot 10^3$ , М	18,7	17,9	17,6	17,3	17,0	16,4

### Вопросы, выносимые на экзамен

**Т III–1.** Химическая кинетика. Основные понятия: исходные и промежуточные реагенты, продукты реакции, элементарный химический акт, простые и сложные реакции, гомогенные и гетерогенные реакции, механизм реакции, молекулярность химической реакции.

**Т III–2.** Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Константа скорости. Порядок реакции.

**Т III–3.** Порядок реакции и молекулярность. Методы определения порядка реакции.

**Т III–4.** Реакции различных порядков. Кинетика простых необратимых гомогенных реакций первого и второго порядка. Уравнения для расчета констант реакций первого и второго порядка. Время полупревращения.

**Т III–5.** Понятие об обратимых, параллельных и последовательных реакциях. Постулат о независимости реакций.

**Т III–6.** Особенности кинетики гетерогенных реакций.

**Т III–7.** Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы ее определения.

**Т III–8.** Теории химической кинетики. Теория активных столкновений. Теория активного комплекса.

**Т III–9.** Фотохимические реакции. Механизм фотохимических реакций. Понятие о люминесценции. Сенсбилизация. Законы фотохимии.

**Т III–10.** Цепные реакции. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Кинетика цепных реакций. Ингибиторы цепных реакций.

**Т III–11.** Катализ. Особенности и классификация каталитических процессов. Носители и промоторы. Отравление катализаторов. Гомогенный и гетерогенный катализ. Ферментативный катализ.

Репозиторий ВГУ

## РАЗДЕЛ IV. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Ключевые слова (понятия).** Электрод. Электродный потенциал. Гальванический элемент. Электродвижущая сила (ЭДС). Потенциометрия. Электролиз. Перенапряжение. Поляризация. Полярография. Коррозия. Химический источник тока.

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

1. основные термины и определения, используемые в электрохимии;
2. понимание сущности возникновения электродного потенциала;
3. умение записать электрохимическую цепь;
4. термодинамику электрохимического элемента;
5. классификацию электродов и электрохимических цепей;
6. умение использовать уравнение Нернста для расчета электродного потенциала различных электродов и ЭДС электрохимической цепи;
7. сущность и использование потенциометрического метода;
8. особенности кинетики электрохимических реакций;
9. сущность и применение полярографического метода анализа;
10. сущность коррозионных процессов.

**После усвоения содержания раздела Вы можете:**

1. рассмотреть причины возникновения электрического потенциала и охарактеризовать его значение на границе раздела фаз;
2. уяснить на примере гальванического элемента Даниэля-Якоби условия преобразования химической энергии в электрическую, принцип работы гальванического элемента и формирования его ЭДС;
3. выразить посредством уравнения Нернста, основанного на рассмотрении термодинамически обратимых и равновесных процессов, ЭДС гальванического элемента с использованием активности растворов электролитов;
4. классифицировать электроды, показать особенности устройства некоторых электродов, принцип их действия;
5. рассмотреть особенности и виды электрохимических цепей и химических источников тока.

**Электрохимия** – это раздел физической химии, который изучает химические процессы, протекающие под действием электрического тока и процессы генерирования электрической энергии, происходящие в результате протекания химических реакций. Оба типа этих процессов сопровождаются взаимопревращениями электрической и химической энергии.

Устройство, в котором химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую энергию, называется **химическим источником тока (ХИТ)** или **гальваническим элементом**. Гальванический элемент состоит из двух или нескольких соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки – **электроды**, соединенные между собой внешним проводником. Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется **катодом**, а электрод, на котором протекает реакция окисления, – **анодом**.

Реакции, протекающие с участием электронов на поверхности катода и анода, называются **электрохимическими**.

Разность потенциалов электродов равна напряжению или **электродвижущей силе (ЭДС)** гальванического элемента

Устройство, в котором за счет подводимой извне электрической энергии совер-

шаются химические превращения, называется **электролизером** или **электролитической ванной**. **Электролиз** – окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах в растворе электролита при прохождении через него электрического тока. Между количествами участвующих в электрохимических реакциях веществ и количеством электричества, прошедшего через цепь существуют соотношения, выражающиеся законами Фарадея:

1. Количество веществ, выделяющиеся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. Одно и то же количество электричества выделяет на электродах различные вещества в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.

Количество электричества, требуемое для выделения 1 г-экв любого вещества на электроде, называется **фарадеем** (или **числом Фарадея**) и обозначается **F**. Один фарадей равен 96 491,4 Кл (или приблизительно 96 500 Кл).

Математически оба закона Фарадея можно представить формулой:

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} It,$$

где  $m$  – масса вещества, выделяющаяся при электролизе (г);  $M_{\text{э}}$  – молекулярная масса эквивалента данного вещества,  $F$  – число Фарадея,  $I$  (А) – сила тока,  $t$  (с) – время электролиза.

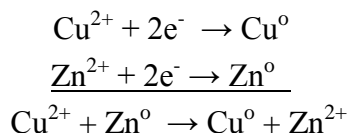
Из данной формулы следует, что масса вещества, выделяющегося при электролизе, прямо пропорциональна электрохимическому эквиваленту, силе тока и времени его прохождения.

### Электродвижущие силы и равновесные электродные потенциалы

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа (рис. 18). Схематически данный элемент изображается следующим образом:



При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Электродные полуреакции в гальваническом элементе записываются как реакции восстановления, а общая реакция, как разность между реакциями на катоде и аноде:



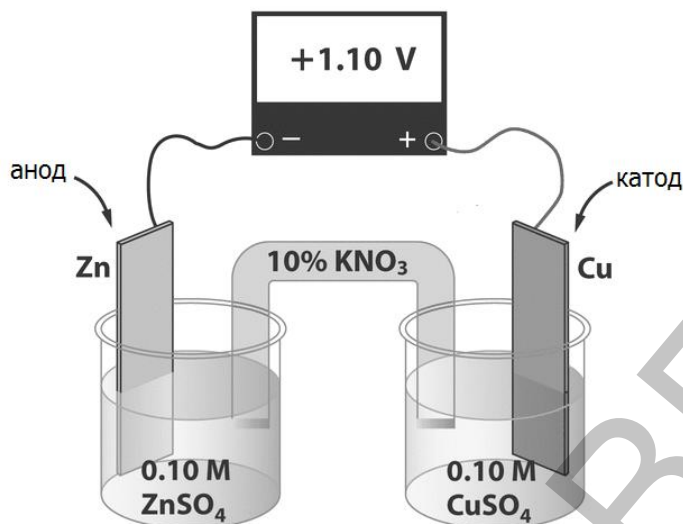


Рис. 18 Схема медно-цинкового гальванического элемента

Если рассмотреть гальванический элемент, то в пределах каждой проводящей фазы электрический потенциал имеет постоянное значение, однако на границе фаз потенциал скачком изменяет свое значение. В гальваническом элементе имеются следующие границы раздела фаз: металл (1) – металл (2); металл – раствор электролита; раствор электролита (1) – раствор электролита (2). В результате этого возникают следующие скачки потенциалов:

1. **Внутренний контактный скачок** – возникает на границе двух металлов вследствие неравенства работы выхода электрона.

2. **Скачок на границе металл – раствор** – возникает вследствие перехода катионов металла в раствор. При погружении металлической пластинки в раствор катионы металла будут гидратироваться и переходить в раствор, заряжая его положительно. Электроны, остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Таким образом, между ионами металла и поверхностью пластинки возникают силы электростатического притяжения, что вызывает появление, так называемого, **двойного электрического слоя**.

3. **Диффузный скачок на границе раствор – раствор** – возникает вследствие неодинаковой подвижности катионов и анионов и градиента их концентраций. Диффузионный скачок не превышает 40 мВ. Его устраняют при точных измерениях ЭДС, помещая между двумя растворами более концентрированный третий раствор электролита, у которого подвижность катионов и анионов практически одинакова (раствор хлорида калия, нитрат аммония, нитрата калия).

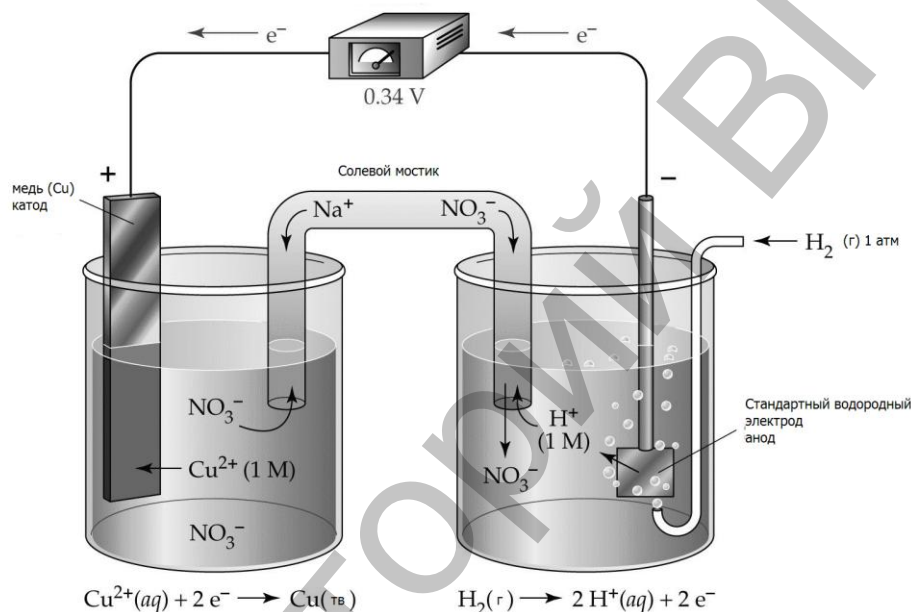
Следует также указать на возникновение **адсорбционного потенциала** при адсорбции поверхностно активных веществ или ионов и **мембранного потенциала**, возникающего в системе из двух растворов электролитов, разделенных полупроницаемой мембраной или при ионообменной адсорбции на границе ионит – раствор.

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть **электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента**.

Скачок потенциала на границе металл – раствор называется **абсолютным электродным потенциалом**. Абсолютный электродный потенциал измерить невозможно,

можно измерить только разность потенциалов или ЭДС гальванического элемента. Следовательно, чтобы получить значение электродного потенциала, необходимо, чтобы потенциал одного электрода был равен нулю или был бы одним и тем же. В качестве такого электрода сравнения принят **стандартный водородный электрод**, потенциал которого равен нулю.

**Стандартный электродный потенциал** – это величина, равная ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (рис. 19). Стандартный электродный потенциал считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом.



**Рис. 19** Схема гальванического элемента для определения стандартного электродного потенциала

Проводя измерения ЭДС при различных температурах, можно вычислить термодинамические величины по следующим уравнениям:

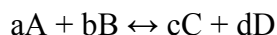
$$\Delta G = -zFE$$

$$dS = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)$$

$$dH = -zFE + zFT \left( \frac{dE}{dT} \right).$$

Производная  $\frac{dE}{dT}$  представляет собой **температурный коэффициент ЭДС** и определяется опытным путем.

Проводимый обратимо и изотермически электрохимический процесс совершает работу, определяемую по изотерме химической реакции. С другой стороны, полезная работа, совершаемая в гальваническом элементе, равна произведению электродвижущей силы  $E$  на число электронов, перемещаемых по цепи при одной акте химической реакции,  $z$  и число Фарадея  $F$ , т.е.  $W = zEF$ . Сочетание этих двух уравнений для полезной работы приводит к основному уравнению для ЭДС гальванического элемента.



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Re d]^c [Ox']^d}{[Ox]^a [Re d']^b}$$

Это уравнение называется **уравнением Нернста** и показывает зависимость ЭДС от температуры и состава раствора.

Для расчета величины ЭДС при  $T=298K$ , после подстановки в уравнение Нернста постоянных величин и перехода к десятичному логарифму получим:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Re d]^c [Ox']^d}{[Ox]^a [Re d']^b}$$

**Классификация электродов.** Известные к настоящему времени электроды можно разделить на семь типов:

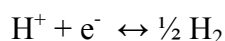
1. Металлические электроды или электроды первого рода;
2. Электроды второго рода (например,  $Ag | AgCl | Cl^-$ );
3. Газовые электроды (например, водородный, кислородный);
4. Амальгамные электроды (например, амальгамный кадмиевый электрод);
5. Электроды третьего рода (например,  $Ag | AgCl | PbCl_2 | Pb^{2+}$ );
6. Окислительно-восстановительные электроды (например, хингидронный электрод);
7. Ионоселективные электроды.

К **электродам первого рода** относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. Уравнению Нернста для них имеет следующий вид:

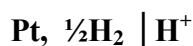
$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

К электродам первого рода часто относят **амальгамные электроды**. Они отличаются тем, что вместо чистого металла используют раствор этого металла в ртути (амальгаму), находящийся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла.

К электродам первого рода иногда относят **газовые электроды**. Эти электроды трехфазные и обратимы относительно катиона или аниона. Газовые электроды состоят из инертного металла, находящегося в одновременном контакте с газом и раствором, содержащем ионы этого газа. Например, **водородный электрод** представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем электролитической платины для обеспечения достаточной площади поверхности, погруженную в раствор, содержащий катионы водорода. К пластинке подводится газообразный водород, постоянно обтекающий ее поверхность. Водородный электрод называется стандартным, если  $a_{H^+} = 1$  моль/л и пластинка омывается газообразным водородом под давлением 101,3 кПа (потенциал такого электрода равен нулю). На электроде происходит реакция:



Схематически электрод изображают следующим образом:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов  $H^+$  в растворе и давления водорода, следовательно, уравнение Нернста для водородного электрода можно записать следующим образом:

$$\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = \varphi_{H^+ / 1/2H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

Для расчета потенциала стандартного водородного электрода с учетом того, что  $\varphi^0 = 0$  и принимая активность газа за его давление, получим:

$$\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Если  $T=298K$ , после подстановки в последнее уравнение постоянных величин и переходя к десятичному логарифму получим:

$$\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 \text{pH}$$

**Электродами второго рода** являются электроды, которые состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и погруженные в раствор соли, содержащей такой же анион, как и труднорастворимое соединение. Электроды этого типа трехфазные и обратимы относительно аниона.

К электродам второго рода относится, например, **хлорсеребряный электрод**. Он представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра, погруженную в насыщенный раствор хлорида калия.



Величина потенциала хлорсеребряного электрода может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{XC}} = \varphi_{\text{XC}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Электроды второго рода обладают высокой стабильностью потенциалов и используются в качестве **электродов сравнения**.

**Окислительно-восстановительные электроды** характеризуются тем, что все участники электродной реакции находятся в растворе, а применяемый в них в качестве электрода инертный металл служит лишь резервуаром электронов и непосредственного участия в электродном процессе не принимает. Зависимость потенциала редокс-электрода от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь  $z$  – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$\varphi_{RO} = \varphi_{RO}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции, а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода





уравнение Нернста будет выглядеть следующим образом:

$$\varphi_{RO} = \varphi_{RO}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox} a_{H^+}^m}{a_{Red}} .$$

**Ионоселективные или мембранные электроды** – это электрохимические полуэлементы, в которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал–электролит зависит от активности определяемого иона в растворе. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

К числу мембранных электродов относят электроды для определения концентраций различных ионов и стеклянный электрод, используемый для определения концентрации ионов водорода и, следовательно, для определения рН раствора.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком (рис. 20). Стеклянная мембрана, содержащая в своей структуре катионы водорода, которые внедряются в стекло при длительном выдерживании его в растворе соляной кислоты. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода, в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H<sup>+</sup>) выражается уравнением:

$$\varphi_{СТ} = \varphi_{СТ}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_{ХГ}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} pH .$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал  $\varphi_{СТ}^0$  для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением рН калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным значением рН.

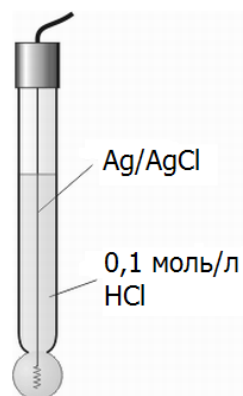


Рис. 20 Стеклянный электрод для измерения рН

**Классификация электрохимических цепей.** Существуют два типа электрохимических цепей: **химические** цепи, которые в свою очередь подразделяются на **простые** и **сложные**, и **концентрационные** цепи, которые в свою очередь подразделяются на **концентрационные цепи с переносом** и **без переноса**.

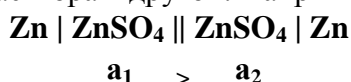
**Простыми химическими цепями** считают такие, в которых два различных электрода погружены в один и тот же раствор электролита. Например, элемент состоит

из каломельного и хлорного газового электродов, погруженных в раствор хлорида калия.



К **сложным химическим цепям** относят системы, в которых одинаковые или различные электроды погружены в различные по составу электролиты. Примером в данном случае служит классический элемент Даниэля-Якоби.

Если электрическая энергия образуется не за счет химической реакции, а за счет разницы концентраций растворов, в которые погружены электроды из одного и того же металла, то такие электрохимические системы будут называться **концентрационными электрохимическими цепями с переносом**. Наличие границы соприкосновения жидких фаз сопровождается появлением диффузионного потенциала за счет перемещения ионов электролита из одного раствора в другой. Например,



ЭДС концентрационного гальванического элемента рассчитывают по уравнению:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный раствор.

**Концентрационный элемент без переноса** состоит из двух электродов – твердых сплавов или амальгам, – одинаковых по своей природе, но отличающихся по содержанию активного вещества. Оба электрода погружены в один и тот же раствор, содержащий ион активного вещества ( $a_1 > a_2$ ). В них отсутствует поверхность соприкосновения жидких фаз и, следовательно, диффузионный потенциал. Например, кадмиевый амальгамный электрод:



Для расчета ЭДС данного элемента можно использовать ту же формулу, что и в предыдущем случае.

**Потенциометрический метод анализа** – основан на изменении ЭДС обратимых гальванических элементов от концентрации определяемого иона. Гальванический элемент состоит из двух электродов. Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов, носит название **индикаторного** электрода (ионоселективные электроды, стеклянные электроды). Значение величины индикаторного электрода находят, сравнивая с величиной потенциала другого электрода, который принято называть **электродом сравнения**. Его потенциал не должен изменяться от изменения концентрации определяемых ионов. Таким условиям отвечает стандартный водородный электрод, хлорсеребряный электроды.

Для определения потенциала индикаторного электрода его соединяют с электродом сравнения и полученную ячейку присоединяют к измерительному прибору (потенциометру). Различают метод **прямой потенциометрии** и **потенциометрическое титрование**. Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на непосредственном измерении равновесного потенциала и нахождении активности ионов в растворе.

При потенциометрическом титровании измеряют величину потенциала электрода в процессе протекания химической реакции. Конечную точку титрования определяют по скачку потенциала электрода. Этот метод используется для работы с мутными и

окрашенными растворами; можно применять для определения ионов при их совместном присутствии (например, при определении хлоридов и иодидов на графике будут наблюдаться два скачка потенциалов, по первому определяют иодиды, по второму – хлориды).

### Неравновесные электродные процессы. Основы электрохимической кинетики

Мерой скорости электрохимической реакции является плотность тока ( $j$ ), т.е. количество электричества, проходящее в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз или, иначе, сила тока ( $I$ ) на единицу поверхности раздела фаз ( $S$ ):

$$j = \frac{I}{S}.$$

Для расчета скорости электрохимической реакции используют формулу:

$$v = \frac{I}{SzF} = \frac{j}{zF}.$$

Из данного уравнения следует, что скоростью электрохимической реакции можно управлять, установив определенную силу тока в электрохимической цепи.

Часто в практике за счет протекания побочных реакций на электродах выделяется меньшее количество веществ, чем вычислено по законам Фарадея. Для оценки потерь используют **выход по току** ( $\gamma$ ) – это отношение количества вещества, полученного опытным путем, к теоретически рассчитанному по законам Фарадея. Выход по току составляет 100% в приборах **кулонометрах**, а физико-химический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электродную реакцию, называется **кулонометрией**.

Кинетика электрохимических реакций подчиняется всем законам кинетики химических гетерогенных реакций. Особенность их механизма заключается в том, что в этих реакциях происходит перенос заряженных частиц в электрическом поле, поэтому на скорость этих реакций оказывает влияние потенциал электрода.

При равновесном потенциале электрода скорости реакций окисления и восстановления одинаковы. Если сместить потенциал в положительную область, скорость реакции окисления возрастет, а восстановления уменьшится и наоборот, если сместить потенциал в отрицательную область, то возрастет скорость реакции восстановления, а окисления уменьшится. Сдвиг потенциала электрода от равновесного значения называется **поляризацией электрода** или **перенапряжением** ( $\eta$ ). В случае смещения равновесия в положительную область поляризация называется **анодной**, в отрицательную – **катодной**.

Так как электрохимическая реакция протекает на границе раздела между электродом и раствором, т.е. является гетерогенной, она всегда состоит из следующих последовательных стадий:

1. доставка реагирующего вещества к поверхности электрода;
2. собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом электронов или ионов через фазовую границу (стадия разряда – ионизации);
3. отвод продуктов реакции от поверхности электрода.

Помимо стадий массопереноса и разряда – ионизации могут присутствовать и другие, например, химические реакции в объеме раствора или на поверхности электрода.

Очевидно, что скорость процесса, состоящего из ряда последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей, а общая поляризация в этом случае определяется поляризацией лимитирующей стадии. Таким образом, чтобы управлять скоростью электрохимического процесса, необходимо

определить лимитирующую стадию и знать закономерности, которым она подчиняется. Если лимитирующей стадией является первая стадия и подвод реагентов в отсутствие перемешивания электролита осуществляется диффузией, то сдвиг потенциала от равновесного значения называется **концентрационной поляризацией** или **диффузионным перенапряжением**. Если лимитирующей является вторая стадия, то сдвиг потенциала от равновесного значения называется **электрохимической поляризацией** или **электрохимическим перенапряжением**.

**Концентрационная поляризация (массоперенос как лимитирующая стадия)** часто наблюдается в процессах восстановления ионов металлов из разбавленных растворов электролитов или при восстановлении растворенного в электролите газообразного кислорода. Основное **уравнение перенапряжения диффузии** выглядит следующим образом:

$$\eta_{\partial} = \frac{2,3RT}{zF} \lg \left( 1 - \frac{j_{\partial}}{j_{\partial, \text{нр.}}} \right),$$

где  $j_{\partial}$  – поток диффузии;  $j_{\partial, \text{нр.}}$  – **предельный диффузионный ток** (это такой ток, когда все переносимые вследствие диффузии частицы разряжаются).

Предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации реагирующего вещества, если толщина диффузионного слоя неизменна. На этой зависимости в 1922 году Я. Гейровским был разработан **полярографический метод** количественного и качественного анализа веществ, способных восстанавливаться на ртутном катоде.

Одним из основных требований полярографического метода является большое различие в плотностях тока на электродах, поэтому в качестве индикаторного электрода используется ртуть, вытекающая из капиллярного электрода (этот электрод имеет малую поверхность и на нем идет процесс восстановления; для этой цели используют и твердые микроэлектроды – платину, графит). Электрод сравнения имеет большую поверхность, для этой цели используют ртуть на дне электролизера или насыщенный каломельный электрод. При восстановлении катионы металла образуют с ртутью амальгамы.

Для каждого исследования получают полярографические (вольт-амперные) кривые, показывающие ход изменения силы тока, проходящего через раствор, с изменением напряжения. Если к электродам, погруженным в испытуемый раствор приложить напряжение и постепенно его увеличивать, то ток вначале почти не будет протекать через раствор; при достижении напряжения, достаточного для разложения исследуемого элемента, сила тока будет резко возрастать (эту величину напряжения называют **потенциалом разложения**). Каждый ион восстанавливается при определенном, характерном только для него, потенциале разложения.

Зависимость силы диффузионного тока от концентрации вещества выражается уравнением Ильковича:

$$I_{\text{диф.}} = 605 \cdot D^{1/2} \cdot z \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии иона,  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ ;  $z$  – число электронов, принимаемых ионом при восстановлении;  $m$  – масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду, мг;  $\tau$  – время жизни капли (период капания), с;  $C$  – концентрация определяемого иона, моль/л.

Величину потенциала, необходимую для достижения половины предельного тока, называют **потенциалом полувольты ( $E_{1/2}$ , В)**. Потенциал полувольты не зависит от концентрации, а зависит от природы восстанавливающегося иона, поэтому для каждого

иона он имеет свое значение и позволяет проводить качественное определение ионов.

**Высота полярографической волны (h)** характеризует предельный ток и используется для количественного определения иона, т. к. высота полярографической волны прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося на катоде иона.

Полярографический метод анализа используется для исследования механизмов электродных процессов, для определения физико-химических констант, для изучения кинетики химических реакций, для установления состава и определения прочности комплексных соединений в растворах, для качественного и количественного определения неорганических и органических веществ.

Кроме метода прямой полярографии используют полярографическое (амперометрическое) титрование. Конечную точку титрования в данном методе находят по изменению силы диффузионного тока, проходящего через раствор при постоянном напряжении между индикаторным электродом и электродом сравнения. Данный метод применяют при титровании окрашенных и мутных растворов, он позволяет определять малые количества вещества ( $10^{-4} - 10^{-5}$  М).

**Электрохимическое перенапряжение (лимитирующая стадия собственно электрохимическая реакция).** Рассмотрим реакцию, в которой прямым элементарным актом является разряд, а обратным ионизация на одном и том же электроде.

$\rightarrow A^{z+} + z\bar{e} \rightarrow D$  – прямая (катодная реакция)

$\leftarrow D \rightarrow A^{z+} + z\bar{e}$  – обратная (анодная реакция)

При электродном равновесии скорость прямой и обратной реакций равны. Плотности тока на электродах также равны между собой:

$$\vec{j} = \overleftarrow{j} = j_0$$

Если электрод поляризован, происходит сдвиг потенциала электрода от равновесного значения. В результате возникает измеримый ток реакции:

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j}$$

Величина  $j_0$  называется током обмена (точнее плотностью тока обмена). Если потенциал электрода отрицательнее равновесного, то  $\vec{j} > \overleftarrow{j}$  и через систему протекает катодный ток ( $j > 0$ ). Если же потенциал электрода положительнее равновесного, то  $\overleftarrow{j} > \vec{j}$  и в системе протекает анодный ток ( $j < 0$ ).

Если с помощью внешнего источника тока изменить величину потенциала на  $\eta$ , сделав его более отрицательным, то скорость катодного процесса будет превышать скорость анодного, т.е. энергия активации катодного процесса уменьшится на величину  $\alpha_K zF\eta$ , а анодного увеличится на  $\alpha_A zF\eta$  ( $\alpha_K$  и  $\alpha_A$  – коэффициент пропорциональности, называемый обычно коэффициентом переноса, которые показывают какая часть изменения потенциала приходится на энергию активации катодного и энергию активации анодного процессов;  $\alpha_K + \alpha_A = 1$ ).

С учетом вышесказанного и используя и применяя к скорости электрохимического процесса обычное уравнение для скорости химического процесса получим:

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_K zF\eta}{RT}\right) - j_0 \exp\left(\frac{\alpha_A zF\eta}{RT}\right)$$

Это уравнение является **основным уравнением кинетики разряда-ионизации.**

Если перенапряжение превышает  $\pm 60$  мВ, то в данном уравнении тем или иным членом в скобках можно пренебречь. Тогда получаем:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_K z F \eta}{RT}\right).$$

Прологарифмировав последнее выражение и выразив величину  $\eta$ , получим:

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha_K z F} \lg j_0 + \frac{2,3RT}{\alpha_K z F} \lg j.$$

Введя обозначения  $-\frac{2,3RT}{\alpha_K z F} \lg j_0 = a$  и  $\frac{2,3RT}{\alpha_K z F} = b$ , получим:

$$\eta = a + b \lg i.$$

Выражение вида  $\eta = a + b \lg i$  в 1905 г. экспериментально получил И. Тафель, исследуя процесс выделения водорода на металлах различной природы.

**Коррозия.** **Коррозией** называют самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Последняя получила название **коррозионной** или **агрессивной среды**. В результате взаимодействия металла с коррозионной средой образуются химические соединения, называемые **продуктами коррозии**. Коррозия сопровождается выделением энергии и рассеиванием продуктов коррозии в окружающую среду. Процесс коррозии железа и его сплавов называют **ржавлением**.

Разнообразие коррозионных сред приводит к существованию различных типов коррозионных процессов, каждый из которых имеет свои особенности. Однако все они по механизму своего протекания (по механизму взаимодействия с коррозионной средой) подразделяются на химическую и электрохимическую коррозию. Особо выделяют лишь микробиологическую и радиационную коррозию.

**Химическая коррозия** протекает в коррозионных средах, не проводящих электрический ток. Она представляет собой гетерогенную окислительно-восстановительную реакцию, в которой разрушаемый металл является восстановителем и непосредственно вступает во взаимодействие с окислителем коррозионной среды. Следует отметить, что химическая коррозия может протекать и в растворах электролитов (например, растворение Fe, Cr и их сплавов в 0,1 н. растворе  $H_2SO_4$ ). По виду агрессивной среды, в которой протекает процесс химической коррозии, различают:

- а) химическую коррозию в жидкостях не электролитах;
- б) химическую газовую коррозию.

**Электрохимическая коррозия** характерна для сред с ионной проводимостью (водных растворов солей, кислот и щелочей, морской и пресной воды, почвы, атмосферы любого влажного газа, плазмы). В основе ее также лежит гетерогенная окислительно-восстановительная реакция, протекающая на поверхности металлов и сплавов.

**Скорость коррозии** зависит от множества одновременно действующих факторов, среди которых как внутренние, характеризующие природу материала, его технологию, состав и тип структуры, состояние поверхности, так и внешние, характеризующие состав агрессивной среды и условия протекания процесса (давление, температура, гидродинамические условия и др.). Ее можно выражать различными способами. Наиболее часто используются массовый и глубинный (линейный) показатели.

1. Массовый показатель ( $K_{\text{масс}}$ ) скорости коррозии представляет собой потерю массы ( $\Delta m$ ) в единицу времени ( $\tau$ ), отнесенную к единице поверхности ( $S$ ) испытуемого образца:

$$K_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{\tau S} = \frac{m_n - m_k}{\tau S},$$

где  $m_n$ ,  $m_k$  — соответственно начальная и конечная массы образца. Чаще его выражают

в  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ .

2. Глубинный показатель ( $\Pi$ ) скорости коррозии характеризует среднюю глубину ( $h$ ) разрушения металла в единицу времени:

$$\Pi = \frac{h}{\tau}.$$

Для удобства технических расчетов в справочной литературе его выражают в мм/год. Глубина разрушения может быть определена через потерю массы металла, его плотность ( $\rho$ ) и площадь:

$$h = \frac{\Delta V}{S} = \frac{\Delta m}{\rho S},$$

где  $\Delta V$  — уменьшение объема образца в результате коррозии.

Выражение, устанавливающее связь между массовым и глубинным показателями скорости коррозии выглядит следующим образом:

$$\Pi = \frac{\Delta m}{\rho S \tau} = \frac{K_{\text{масс}} 365}{\rho}$$

( $\rho$  выражено в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $K_{\text{масс}}$  в  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ ,  $\Pi$  в мм/год, 365 - число дней в году)

3. Объемный показатель ( $K_{\text{об}}$ ) скорости коррозии используется реже. Он равен объему ( $V$ ) поглощаемого или выделяемого при коррозии газа (чаще всего  $\text{O}_2$ , или  $\text{H}_2$ ), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{\text{об}} = \frac{V}{S \tau}.$$

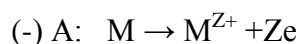
4. Плотность коррозионного тока ( $j_{\text{корр}}$ ) используется для характеристики скорости только электрохимической коррозии:

$$j_{\text{корр}} = K_{\text{масс}} \frac{Z}{24M} 26,8 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{A}{M^2} \right]$$

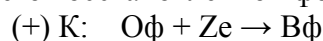
где  $M$  — молярная масса металла;  $Z$  — заряд иона или число электронов, отдаваемых металлом при его окислении;  $26,8 \cdot 10^{-4}$  - постоянная Фарадея, ( $A \cdot \text{ч}$ )/моль(экв); 24 — число часов в сутках.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно-протекающих на поверхности металла реакций:

а) анодной (А), сопровождающейся окислением металла (М) на его анодных участках:

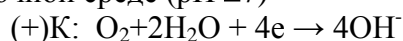


б) катодной (К), сопровождающейся восстановлением окислителя (Оф) на его катодных участках с образованием его восстановленной формы (Вф):

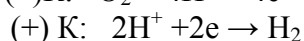


Окислители, восстанавливающиеся на катодных участках, называются **деполяризаторами**. Наиболее часто встречающимися деполяризаторами являются молекулы  $\text{O}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др. Основными катодными реакциями при электрохимической коррозии металлов и сплавов являются:

в нейтральной и щелочной среде ( $\text{pH} \geq 7$ )

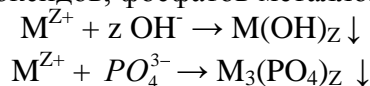


в кислотной среде ( $\text{pH} < 7$ )



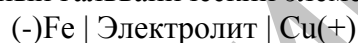
Коррозия с участием молекул кислорода, сопровождающаяся его ионизацией, называется **коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной де-**

**поляризацией.** С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная, в воде (пресной, морской), в растворах солей, в аэрированных растворах органических кислот, подземная, в расплавах солей и др. Коррозия с участием ионов водорода, сопровождающаяся его восстановлением, называется **коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией.** При электрохимической коррозии происходит перемещение ионов в электролите и, как уже говорилось, электронов внутри металла. Все это первичные процессы. Кроме них в процессе электрохимической коррозии протекают еще и вторичные процессы – процессы химического взаимодействия продуктов первичных процессов друг с другом, с электролитом, с растворимыми в нем газами с образованием вторичных продуктов, например труднорастворимых гидроксидов, фосфатов металлов и др.:

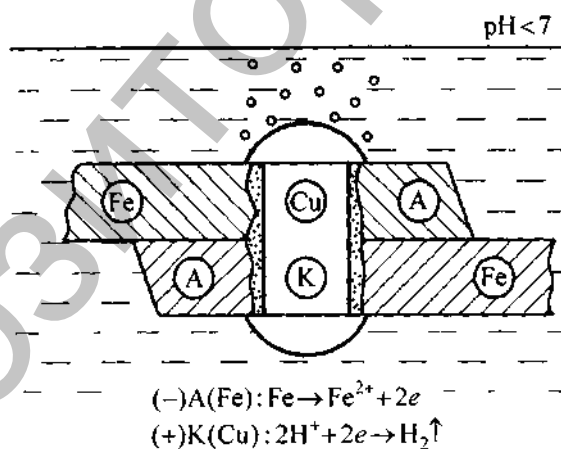


Труднорастворимые вторичные продукты затрудняют доступ электролита к поверхности металла и тем самым снижают скорость электрохимической коррозии.

**Коррозия при контакте двух металлов** – наиболее распространенный случай электрохимической коррозии, поскольку часто в одном узле сочетаются детали из разных металлов. На рис.21 показана коррозия двух листов железа, соединенных медными заклепками. Возникает коррозионный гальванический элемент:



в котором железо является анодом ( $\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ В}$ ), а медь – катодом ( $\varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,338 \text{ В}$ ). Анодный процесс будет представлять собой растворение железа, катодный же будет определяться видом и составом коррозионной среды.



**Рис. 21 Коррозия при контакте двух металлов**

**Защита от коррозии** – это комплекс мер, закладываемых на стадии конструирования, осуществляемых в процессе изготовления и проводимых в ходе эксплуатации различных машин и конструкций. В связи с этим защиту можно осуществлять путем воздействия либо на материал, либо на конструкцию, либо на саму коррозионную среду. Выбор способа защиты определяется его эффективностью и экономической целесообразностью. Все способы защиты можно условно подразделить на следующие направления. 1) рациональное конструирование изделий; 2) легирование металлических материалов; 3) изменение свойств коррозионной среды, 4) электрохимическая защита; 5) защитные покрытия и консервация.



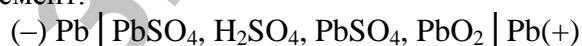
**Химические источники электрической энергии.** Образование ЭДС за счет окислительно-восстановительных процессов, протекающих в электрохимических элементах, позволяет некоторые из них использовать в качестве химических источников энергии. Химические источники электрической энергии подразделяются на источники одноразового использования – *элементы* и многоразового использования – *аккумуляторы*. Для практических целей пригодны элементы, обладающие стабильным значением ЭДС, небольшими размерами, позволяющие получить от них электрический ток достаточно большой силы. Напряжение одного отдельного элемента или аккумулятора мало, поэтому для получения более высоких напряжений их соединяют последовательно в батареи.

Предложено большое количество электрохимических систем. Приведем примеры некоторых из них

1. Цинково-марганцевый «сухой» элемент:  $(-) \text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2, \text{C} (+)$  – используют для радиоаппаратуры и карманных фонарей.
2. Медно-цинковый:  $(-) \text{Zn} | \text{NaOH} | \text{CuO}, \text{Cu} (+)$  – используют в аппаратуре связи.
3. Оксидно-ртутный:  $(-) \text{Zn} | \text{KOH} | \text{HgO}, \text{C} (+)$  – используют для малогабаритной электронной аппаратуры.
4. Хлорсеребряно-магниевый:  $(-) \text{Mg} | \text{NaCl} | \text{AgCl} (+)$  – используют для метеорологической службы.

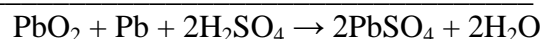
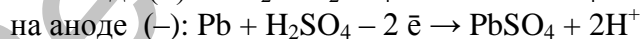
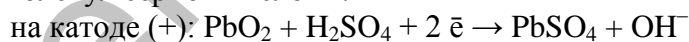
**Аккумуляторы** – это источники электрической энергии, которые после использования (разряда) могут быть возвращены в исходное состояние при протекании тока в направлении, противоположном току разряда, под воздействием внешнего источника энергии (т.е. при заряде). В технике используются различные аккумуляторы: свинцовые (кислотные), кадмий-никелевые и железо-никелевые (щелочные), цинк-серебряные, кадмий серебряные и др.

Рассмотрим принцип работы аккумулятора на примере *свинцового (кислотного)*, который состоит из свинцовых пластин, покрытых  $\text{PbSO}_4$  и погруженных в 30% раствор серной кислоты. При зарядке от внешнего источника на одной из пластин восстанавливается свинец, а на другой образуется  $\text{PbO}_2$ . Заряженный аккумулятор это электрохимический элемент.



Так как соли двух- и четырехвалентного свинца в растворе серной кислоты малорастворимы, отрицательный электрод является электродом второго рода, а положительный – окислительно-восстановительным электродом.

При работе элемента (разрядка) на его электродах протекают процессы, с участием молекул серной кислоты:



При работе аккумулятора серная кислота расходуется, и концентрация ее падает. По уравнению Нернста:

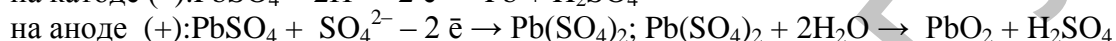
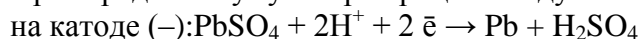
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{PbSO}_4}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Pb}} a_{\text{PbO}_2} a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}.$$

Так как активности твердых веществ равны единице и меня знак последнего члена, получим:

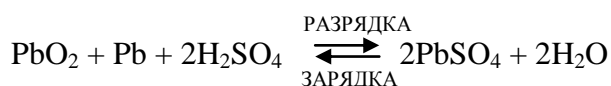
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}^2}{a_{H_2O}}$$

При разрядке аккумулятора активность серной кислоты падает, воды возрастает, следовательно, меняется значение ЭДС системы. При уменьшении ЭДС до 1,85 в на каждом элементе аккумулятор дальше эксплуатироваться не может, так как на электродах образуются толстые пленки  $PbSO_4$ , обладающие значительным электрическим сопротивлением, поэтому потребляемый ток резко уменьшается.

При зарядке аккумулятора процессы идут в обратном направлении.

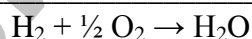
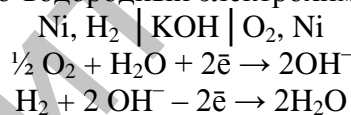


Суммируя процессы зарядки и разрядки, получим:



Эта схема упрощена, не все электродные реакции термодинамически обратимы и могут протекать побочные процессы.

Одной из важнейших проблем электрохимии является создание гальванических элементов непрерывного действия, которые генерируют электрическую энергию за счет окисления дешевых компонентов (природный газ, водород). Такие элементы, получившие название **топливных**, вместе со всеми вспомогательными устройствами называются **электрохимическими генераторами**. В отличие от обычных гальванических элементов в топливных элементах активные вещества не размещаются заранее в устройстве, а подводятся непрерывно по мере их израсходования. Рассмотрим систему, состоящую из раствора KOH и водородного и кислородного электродов. Эта система представляет собой кислородно-водородный электрохимический генератор.



Суммарная реакция состоит в синтезе воды и совпадает с реакцией горения водорода, при которой химическая энергия превращается в теплоту. Топливные элементы могут быть успешно использованы в космических аппаратах, стационарной энергетике и др.

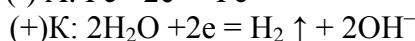
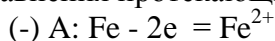
## Примеры решения типовых задач

### Пример 1

Вследствие широкого использования железа, его соединения в больших количествах попадают в окружающую среду. Соединения железа (II) являются высокотоксичными и приводят к тяжёлым поражениям печени, ацидозу, нарушению свёртываемости крови. Пыль железа и его оксидов при вдыхании приводит к поражениям лёгких. Коррозия железа в стандартных условиях в деаэрированной воде зависит от давления водорода. Рассчитайте давление водорода при  $25^0\text{C}$ , необходимое для подавления коррозии железа, если процесс коррозии происходит с образованием гидроксида железа (II), произведение растворимости которого при  $25^0\text{C}$  составляет  $7,9 \cdot 10^{-16}$  (моль/л)<sup>3</sup>. Приведите уравнения протекающих процессов.

**Решение:**

1. Так как коррозия происходит в деаэрированной воде (уменьшение содержания кислорода), напишем уравнения протекающих электродных процессов:



2. Коррозия будет прекращаться, когда потенциалы катодных и анодных участков будут равны. Исходя из значения произведения растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  рассчитываем предварительно активности ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$

$$PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 ; \text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad (1)$$

как видно из уравнения (1)  $a_{\text{OH}^-} = 2a_{\text{Fe}^{2+}}$ , тогда

$$PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (2a_{\text{Fe}^{2+}})^2 = 4a_{\text{Fe}^{2+}}^3,$$

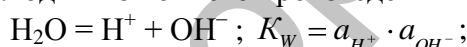
отсюда:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{PP_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{4}} = 5,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Активность ионов  $\text{OH}^-$  равна:

$$a_{\text{OH}^-} = 2a_{\text{Fe}^{2+}} = 2 \cdot 5,82 \cdot 10^{-6} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

3. Активность  $\text{H}^+$  находим из ионного произведения воды:



из справочника находим, что  $K_w = 10^{-14}$

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{1,16 \cdot 10^{-5}} = 8,59 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

4. Рассчитываем потенциал анода согласно уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^o + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 5,82 \cdot 10^{-6} = -0,594 \text{ В}$$

Стандартный электродный потенциал  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^o$  – табличные данные.

5. Напишем уравнение Нернста для катодного процесса:

$$\varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}} = \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot P_{\text{H}_2}} = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$$

6. Учитывая, что коррозия будет прекращаться, когда электродные потенциалы (анода и катода) будут равны, приравняем эти значения:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}}$$

$$-0,594 = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}$$

Зная, что:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$  определяем искомое давление водорода:

$$\lg P_{H_2} = \frac{0,594 - 0,059 pH}{0,0295} = \frac{0,594 + 0,059 \lg(8,59 \cdot 10^{-10})}{0,0295} = 2,00$$

$$\lg P_{H_2} = 2,00$$

$$P_{H_2} = 10^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^7 \text{ Па} = 10,13 \text{ мПа}$$

### Пример 2

При 25<sup>0</sup>С ЭДС цепи

	I	II	
Ag	AgSCN	AgBr	Ag
	0,1н KSCN	0,1н KBr	
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	

равна 0,015 В. Растворимость AgBr в чистой воде  $7,2 \cdot 10^{-7}$  кмоль/м<sup>3</sup>. Вычислите ПР<sub>AgSCN</sub>.

#### Решение:

ЭДС данной концентрационной цепи вычисляется по формуле:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Для 298 К  $\frac{2,3RT}{zF} = 0,059$ ;  $z = 1$ , тогда  $E = 0,059 \lg \frac{C_1}{C_2}$ ,

где C<sub>1</sub> – концентрация ионов серебра в растворе AgSCN;  
C<sub>2</sub> – концентрация ионов серебра в растворе AgBr.

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = (7,2 \cdot 10^{-7})^2 = 5,18 \cdot 10^{-13}$$

Концентрация ионов серебра в растворе KBr равна:

$$C_2 = \frac{\text{ПР}_{\text{AgBr}}}{C_{\text{Br}^-}} = \frac{5,18 \cdot 10^{-13}}{10^{-1}} = 5,18 \cdot 10^{-12},$$

$$C_2 = 5,18 \cdot 10^{-12} \text{ г-экв/м}^3.$$

Из уравнения  $E = 0,059 \lg \frac{C_1}{C_2}$

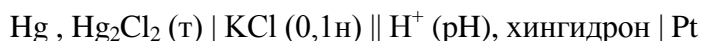
$$\lg C_1 = \frac{E + 0,059 \lg C_2}{0,059},$$

$$\lg C_1 = \frac{0,015 + 0,059 \lg 5,18 \cdot 10^{-12}}{0,059}; C_1 = 9,3 \cdot 10^{-12} \text{ кг-экв/м}^3.$$

$$\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{SCN}^-}; \text{ПР}_{\text{AgSCN}} = 9,3 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-1} = 9,3 \cdot 10^{-13}.$$

### Пример 3

Определите pH раствора, если при T = 299 К ЭДС элемента



равна 0,15 В. Стандартный потенциал хингидронного электрода 0,6994 В, каломельного электрода 0,3369 В.

**Решение:**

$$E_{\text{цети}} = \varphi_{\text{хинг.}} - \varphi_{\text{калом.}} = \left( \varphi_{\text{хинг.}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg_{\text{H}^+} \right) - \varphi_{\text{калом.}};$$

$$\frac{2,3RT}{zF} = 0,059 \quad \text{при } T = 298 \text{ К};$$

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

### Задачи для самостоятельного решения

**3 IV–(1-10).** Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры. При заданной  $T$  вычислите э.д.с.  $E$ , изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , изменение энтальпии  $\Delta H$ , изменение энтропии  $\Delta S$  и теплоту  $Q$ , выделяющуюся или поглощающуюся в этом процессе. Расчёт производите для 1 моль реагирующего вещества.

Задача	Реакция	$T$ , К	Уравнение зависимости ЭДС ( $E$ ) от температуры $E=f(T)$
<b>3 IV–1</b>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	273	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T-298)$
<b>3 IV–2</b>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	323	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T-298)$
<b>3 IV–3</b>	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	343	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$
<b>3 IV–4</b>	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	363	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$
<b>3 IV–5</b>	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	278	$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} (T-298)$
<b>3 IV–6</b>	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	313	$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} (T-298)$
<b>3 IV–7</b>	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \bar{e}$	273	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T-298)$
<b>3 IV–8</b>	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \bar{e}$	298	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T-298)$
<b>3 IV–9</b>	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Hg}$	273	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-3} (T-293)$
<b>3 IV–10</b>	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Hg}$	363	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-3} (T-293)$

**3 IV–11.** Морская вода обладает хорошей электрической проводимостью из-за содержания в ней растворённых солей и газов. В ней содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций.

Рассмотрите коррозию изделия из латуни (сплав  $\text{Cu} - \text{Zn}$ ) в морской воде. Приведите уравнения электродных процессов и схему коррозионного микрогальванического элемента. Какие вещества являются продуктами коррозии?

**3 IV–12.** Приблизительно 9% мирового производства никеля расходуется на получение гальванических покрытий. Никелевые покрытия обладают рядом свойств: высокой механической прочностью, стойкостью к воздействию щелочей, хорошо полируются, что позволяет использовать их в оптике. Кроме того, никелевые покрытия сообщают стальным изделиям красивый внешний вид. Запишите, какие процессы могут протекать в случае коррозии стального изделия, покрытого никелем в кислой и ней-

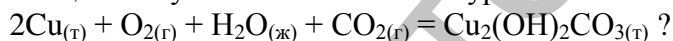
тральной среде. Каким покрытием, анодным или катодным, является никель по отношению к железу?

**3 IV–13.** Раньше для протекторной защиты стальных изделий, эксплуатируемых в морской воде, использовали цинк. Однако в последние годы для этих целей чаще применяют магний. Проанализируйте достоинства и недостатки каждого из этих металлов в качестве материала протектора. При ответе учитывайте значение стандартных электродных потенциалов, стоимость и возможные экологические последствия попадания соединений цинка и магния в большом количестве в морскую воду. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний - железо в кислой и нейтральной среде.

**3 IV–14.** В какой части грунта начинается коррозия стальной детали, если часть её залегает в песке, а часть в глине? При ответе учтите, что глина значительно плотнее, чем песок, и подвод кислорода к этому участку детали затруднён. Запишите уравнения катодного и анодного процессов.

**3 IV–15.** Магниевые сплавы (с Al, Zn, Mn) имеют высокую прочность, коррозионно стойки и имеют малую плотность (на 20-30% легче алюминиевых и на 50-75% легче чугуновых и стальных). В силу этого они находят широкое применение в авиационной и аэрокосмической промышленности. При выплавке сплавов магния стараются максимально снизить содержание в их составе вредных примесей и, прежде всего, железа, никеля и меди. Объясните, какое влияние оказывают эти металлы на коррозионную стойкость магния. Запишите уравнения процессов коррозии гальванической пары магний – никель в кислой и нейтральной среде.

**3 IV–16.** Источниками поступления меди в окружающую среду являются металлургические и машиностроительные производства, сельское хозяйство (инсектициды, микроудобрения и т. д.) Определите, возможна ли коррозия меди во влажном воздухе насыщенном углекислым газом по уравнению



Ответ подтвердите расчётом  $\Delta_f G_{298}^0$  ЭДС ( $E^0$ ) коррозионного микрогальванического элемента, если  $\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -237,23$  кДж/моль,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2) = -394,37$  кДж/моль,  $\Delta_f G_{298}^0[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3] = -901,00$  кДж/моль. Приведите уравнения электродных процессов.

**3 IV–17.** Важнейшими источниками поступления никеля в окружающую среду являются предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные заводы. В больших количествах соединения никеля выбрасываются в атмосферу при использовании в качестве горючего ископаемых углеводородных топливных материалов (мазута, каменного угля и т. д.) Будет ли никель корродировать в деаэрированной воде с pH=8 с образованием водорода и гидроксида никеля (II), произведение растворимости (ПР) которого при 25<sup>0</sup>С составляет  $1,6 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>3</sup>? Рассчитайте ЭДС коррозионного микрогальванического элемента, если  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,234 \text{ В}$ .

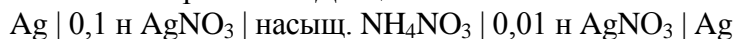
**3 IV–18.** Рассчитайте давление водорода, необходимое для подавления коррозии железа в растворе с активностью иона железа (II)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,058$  моль/л и pH раствора равным 3. Приведите уравнения протекающих процессов.

**3 IV–19.** Возможна ли коррозия железа с выделением водорода в растворе с pH=3 в котором активность ионов железа (II)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$  моль/л? Приведите уравнения электродных процессов.

**3 IV–20.** Электродвижущая сила элемента Якоби-Даниэля, в котором концентрации ионов меди и цинка одинаковы, при 18<sup>0</sup>С равна 1,1 В. Вычислите ЭДС цепи, в которой концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  равна 0,0005н; а  $\text{Zn}^{2+}$  - 0,5 н.

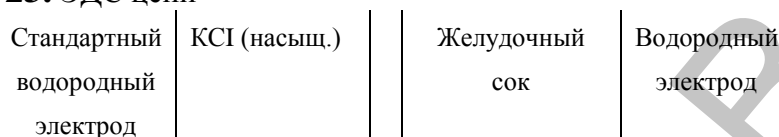
**3 IV–21.** ЭДС элемента Якоби-Даниэля  $\text{Cu} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$  равна 1,1 В при 18<sup>0</sup>С. Вычислите максимальную работу обратимой реакции, выразив её в джоулях и калориях.

**3 IV–22.** Вычислите при 25<sup>0</sup>С ЭДС цепи:



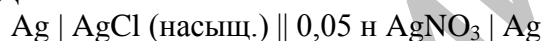
Эквивалентная электрическая проводимость 0,1 н  $\text{AgNO}_3$  равна 10,93  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ , а для 0,01 н  $\text{AgNO}_3$  она равна 12,53  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{экв}^{-1}$ .

**3 IV–23.** ЭДС цепи



равна 0,082 В. Определите рН желудочного сока.

**3 IV–24.** Рассчитайте растворимость хлорида серебра в воде при 50<sup>0</sup>С, если при этой температуре ЭДС гальванического элемента



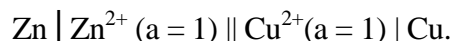
равна 0,199 В, а коэффициент активности  $\text{Ag}^+$  в растворе нитрата серебра при 50<sup>0</sup>С равен 0,9.

**3 IV–25.** Цинковый электрод погружен в 0,1н  $\text{ZnSO}_4$ . Вычислите, насколько изменится потенциал Zn, если раствор  $\text{ZnSO}_4$  разбавить в 10 раз, предположив сначала, что кажущаяся степень диссоциации при разбавлении не изменяется, а затем, учитывая, что кажущаяся степень диссоциации для 0,1н раствора равна 0,40, а для 0,01н – 0,64.

**3 IV–26.**  $\text{P}_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{P}_{\text{AgBr}} = 1 \cdot 10^{-13}$ . Вычислите ЭДС цепи:

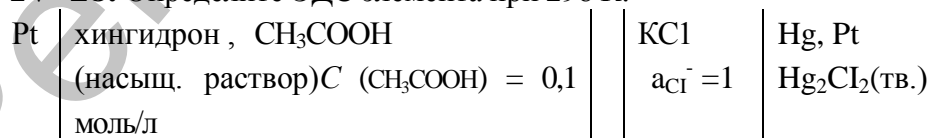


**3 IV–27.** Определите константу равновесия реакции, протекающей при 25<sup>0</sup>С в элементе:



ЭДС данного элемента равна 1,1 В.

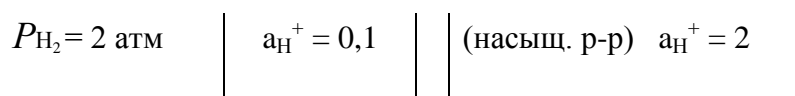
**3 IV–28.** Определите ЭДС элемента при 298 К.



Стандартный электродный потенциал хингидронного полуэлемента равен 0,6994 В. Константа диссоциации уксусной кислоты  $1,79 \cdot 10^{-5}$ , потенциал каломельного полуэлемента равен 0,2819 В.

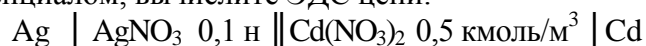
**3 IV–29.** Определите ЭДС элемента при 298 К:





Стандартный электродный потенциал хингидронного полуэлемента равен 0,6994 В.

**3 IV–30.** Стандартный потенциал Cd равен  $-0,4$  В, а стандартный потенциал Ag равен  $0,808$  В по отношению к стандартному водородному электроду. Пренебрегая диффузионным потенциалом, вычислите ЭДС цепи:



Кажущаяся степень диссоциации  $\text{Cd(NO}_3)_2$  в растворе равна  $0,48$ , а  $\text{AgNO}_3$  –  $0,81$ .

**3 IV–31.** Вычислите константу равновесия реакции  $\text{Cd} + \text{ZnSO}_4 \leftrightarrow \text{Zn} + \text{CdSO}_4$  при  $298\text{K}$ . Стандартный электродный потенциал  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,762 \text{ В}$ , а  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ В}$ .

**3 IV–32.** Какова ЭДС цепи

Водородный электрод  $\mid 0,5 \text{ н}$  уксусная кислота  $\parallel 1 \text{ н}$  муравьиная кислота  $\mid$  Водородный электрод  
если не принимать во внимание диффузионный потенциал? Константа диссоциации муравьиной кислоты  $1,77 \cdot 10^{-10}$ , а уксусной  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**3 IV–33.** Электродвижущая сила цепи



при  $25^\circ\text{C}$  равна  $0,764$  В. При указанной температуре кажущаяся степень диссоциации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна  $0,5$ ; а  $\text{NaOH}$  –  $0,9$ . Определите рН  $0,1 \text{ н}$   $\text{NaOH}$ , ионное произведение воды и рН чистой воды.

### Вопросы, выносимые на экзамен

**T IV–1.** Электрохимический потенциал и равновесие на границе металл-раствор. Гальванический элемент. Схема записи гальванического элемента. Электродные реакции и расчет ЭДС цепи.

**T IV–2.** Зависимость ЭДС от активности ионов в растворе (уравнение Нернста).

**T IV–3.** Электроды различных типов: первого и второго рода, окислительно-восстановительные, ионоселективные.

**T IV–4.** Классификация электрохимических цепей. Химические и электрохимические концентрационные цепи.

**T IV–5.** Потенциометрия. Электролитический метод измерения рН раствора. Понятие об индикаторных электродах и электродах сравнения.

**T IV–6.** Электролиз. Законы Фарадея. Выход вещества по току. Поляризация и перенапряжение. Стадийность в электрохимических процессах.

**T IV–7.** Физико-химические основы коррозионных процессов. Экологические последствия коррозионных процессов. Основные методы защиты от коррозии.

**T IV–8.** Химические источники тока. Аккумуляторы.



## РАЗДЕЛ V. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

**Ключевые слова (понятия).** Поверхностные явления. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Поверхностная активность. Сорбция. Адсорбция. Абсорбция. Адсорбент. Адсорбат. Изотерма адсорбции. Мономолекулярная адсорбция. Полимолекулярная адсорбция. Ионит. Хроматография.

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

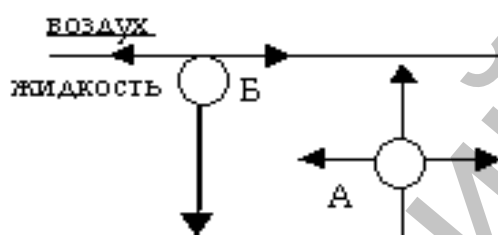
1. основные термины и определения;
2. особенности энергетического состояния поверхностного слоя;
3. сущность адсорбционного процесса;
4. классификацию адсорбционных процессов;
5. особенности поверхностных явлений на границе жидкость – газ; твердое тело – газ; твердое тело – жидкость;
6. использование уравнений изотермы адсорбции Гиббса, Лэнгмюра и Фрейндлиха для расчета величины адсорбционного процесса;
7. сущность теорий полимолекулярной адсорбции;
8. особенности процессов смачивания и растекания, адгезии и когезии, капиллярной конденсации;
9. особенности молекулярной адсорбции из растворов и ионообменной адсорбции;
10. сущность хроматографического метода анализа

**После усвоения содержания раздела Вы можете:**

1. уяснить особенности энергетического состояния поверхностного слоя;
2. рассмотреть особенности адсорбционных процессов на подвижной и неподвижной поверхности раздела фаз;
3. рассмотреть особенности теорий мономолекулярной адсорбции; выразить посредством уравнений Гиббса, Лэнгмюра и Френдлиха величину адсорбции;
4. уяснить сущность физического и химического механизмов адсорбции;
5. рассмотреть особенности теорий полимолекулярной адсорбции Поляни и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ);
6. показать особенности процессов смачивания и растекания, адгезии и когезии, охарактеризовать капиллярные явления;
7. рассмотреть особенности ионной и ионообменной адсорбции;
8. уяснить суть хроматографических процессов.

Процессы, происходящие самопроизвольно на границе раздела фаз называются **поверхностными явлениями**. Вызвано это тем, что любой пограничный слой – граница различных фаз, резко отличается по физико-химическим свойствам от обеих граничащих фаз. Поверхностный слой на границе раздела фаз обладает избыточной энергией. Эта энергия, сосредоточенная в молекулах находящихся на поверхности, называется свободной поверхностной энергией. **Свободная поверхностная энергия** – это термодинамическая функция, которая характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на границе раздела фаз с частицами контактирующих фаз. Рассмотрим систему (рис. 22), состоящую из жидкости, находящейся в контакте с воздухом. Силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости  $F_{ж}$  больше сил взаимодействия между молекулами газа  $F_{г}$ . Молекула А внутри жидкости окружена со всех сторон другими молекулами. Силы взаимодействия при этом взаимно уравниваются. На молекулу Б, находящуюся на межфазной поверхности, с одной стороны действуют молекулы

жидкости, а с другой — молекулы газа. Поскольку  $F_{\text{ж}} > F_{\text{г}}$ , возникает результирующая сила, направленная в глубь жидкости. Эту силу часто называют внутренним давлением. Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия в граничащих фазах, тем больше внутреннее давление. Для жидкостей на границе с воздухом внутреннее давление очень велико, например, для воды оно составляет 14 800 атм. Внутреннее давление стремится втянуть молекулу в глубь жидкой фазы. Чтобы образовать межфазную поверхность, необходимо перевести часть молекул из объема жидкости на поверхность. Для этого надо совершить работу против внутреннего давления, очевидно, чем оно больше, тем больше энергии требуется затратить. Эта энергия сосредоточивается в молекулах, находящихся на поверхности, и называется поверхностной энергией.



**Рис. 22 Межмолекулярные силы, действующие на молекулу в поверхностном слое и в объеме жидкости**

Одной из важных характеристик поверхности раздела фаз является поверхностное натяжение. Оно характеризует избыток поверхностной энергии, приходящийся на  $1\text{ м}^2$  межфазной поверхности. **Поверхностное натяжение ( $\sigma$ )** равно термодинамически обратимой, изотермической работе, которую надо совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу. Единицы измерения поверхностного натяжения следующие:  $[\sigma] = \text{Дж}/\text{м}^2$  или  $(\text{Н}\cdot\text{м})/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$ .

$$\sigma = \frac{G}{S},$$

где  $G$  – свободная энергия Гиббса.

Измерения поверхностного натяжения показали, что различные растворенные вещества по-разному влияют на поверхностное натяжение растворов.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются **поверхностно-активными (ПАВ)**; вещества, повышающие поверхностное натяжение называются **поверхностно-инактивными (ПИВ)**; практически не изменяющие поверхностное натяжение **поверхностно-неактивными (ПНВ)**.

Для характеристики способности веществ изменять поверхностное натяжение используют величину **поверхностной активности -  $g$** ,

$$g = -\frac{d\sigma}{dC}$$

$$[g] = \text{Дж}\cdot\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{моль} = \text{Дж}\cdot\text{м}/\text{моль} \text{ или } \text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}.$$

Таким образом, для поверхностно-активных веществ  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , для поверхностно-

инактивных  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ , а для поверхностно-неактивных  $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ .

На основании большого экспериментального материала в конце XIX в. **Дюкло и Траубе сформулировали правило:**

**Поверхностная активность предельных жирных кислот и спиртов в водных растворах возрастает в 3-3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено (группу  $-CH_2$ ).**

Уравнение, связывающее поверхностное натяжение водных растворов ПАВ с их концентрацией носит название **уравнения Шишковского:**

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + KC)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора;  $C$  – концентрация раствора;  $B$  и  $K$  – константы.

**Адсорбция** – это самопроизвольное изменение (обычно повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз (от лат. ad- на и sorbeo- поглощаю).

**Абсорбция** – это процесс, который наблюдается на границе раздела фаз и сопровождается поглощением вещества всем объёмом сорбента с химическим взаимодействием или без него (от лат. ab- в и sorbeo- поглощаю).

Более плотную фазу (определяющую форму поверхности) принято называть **адсорбентом**, а вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**, процесс обратный адсорбции – **десорбцией**.

Адсорбцию характеризуют:

1. Зависимостью количества адсорбированного вещества  $\Gamma$  от температуры при постоянных равновесных давлениях и концентрациях  $C$ ; кривые на графиках  $\Gamma = f(T)$  при  $p = \text{const}$  называются **изобарами**, а при  $C = \text{const}$  – **изопикнами** адсорбции;

2. Зависимостью равновесного давления или концентрации от температуры при постоянном количестве адсорбированного вещества; кривые на графиках  $p = f(T)$  и  $C = f(T)$  при  $\Gamma = \text{const}$  называются **изостерами**;

3. Зависимостью количества адсорбированного вещества  $\Gamma$  от равновесного давления или концентрации при постоянной температуре; кривые на графиках  $\Gamma = f(C)$  и  $\Gamma = f(p)$  при  $T = \text{const}$  называются **изотермами** адсорбции.

Одной из основных характеристик сорбентов является величина удельной поверхности. **Удельная поверхность  $S_{уд}$**  – это межфазная поверхность ( $S_{1,2}$ ), приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы ( $V$ ) или ее массы ( $m$ ).

$$S_{уд} = S_{1,2}/V \quad [S_{уд}] = \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1} \text{ или } [S_{уд}] = \text{см}^2/\text{г}, \text{м}^2/\text{кг}$$

**Классификация адсорбционных процессов.** Адсорбционные процессы можно разделить на два основных типа:

1. Физическая адсорбция.
2. Химическая адсорбция (хемосорбция).

**Физическая адсорбция** вызывается силами межмолекулярного взаимодействия, происходит с очень большой скоростью даже при самых низких температурах. Следовательно, этот процесс не требует энергии активации. При осуществлении такой адсорбции сорбируемые молекулы не должны находиться в повышенном энергетическом состоянии. Иногда данная адсорбция протекает медленно вследствие того, что процесс лимитируется диффузией адсорбтива в поры сорбента. Данный тип адсорбции характеризуется тем, что адсорбируемая молекула и адсорбент могут рассматриваться как две независимые системы.

**Химическая адсорбция** связана с существенной перестройкой электронных оболочек между адсорбирующейся молекулой и поверхностью твердого тела с последую-

щим образованием химического соединения, при этом выделяется значительное количество тепла. Силы, обуславливающие химическую связь, имеют ковалентную природу, к ним, однако, может быть примешано в большей или меньшей степени ионное взаимодействие. При химической адсорбции молекула адсорбата и решетка твердого тела образуют единую квантово - механическую систему, которая должна рассматриваться как единое целое. Хемосорбция с измеряемой скоростью осуществляется при относительно высокой температуре и характеризуется энергией активации. Этот процесс, как правило, связан с преодолением активационного барьера и поэтому ускоряется при повышении температуры.

**Адсорбция на границе «жидкость–газ».** Сущность данной адсорбции заключается в том, что растворенное в жидкости вещество концентрируется на поверхности жидкого раствора, т.е. на его границе с газом.

Особенности таких систем состоят в следующем:

- поверхность жидкости однородна, и, следовательно, равноценна для адсорбции;
- молекулы адсорбтива (растворенного вещества) могут свободно передвигаться по поверхности жидкости под действием теплового движения, т. е. они не закреплены жестко с каким-либо одним участком поверхности;
- можно пренебречь силовым полем газовой фазы, так как силы взаимодействия в газе пренебрежительно малы.

Для вычисления величины адсорбции используют **уравнение изотермы Гиббса**:

$$\Gamma_i = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

где  $\Gamma_i$  – избыточная адсорбция  $i$  – го компонента,  $C$  – его молярная концентрация в растворе,  $T$  – температура, при которой происходит адсорбция,  $\frac{d\sigma}{dC}$  – поверхностная активность.

Основными положениями **теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра** являются следующие:

1. Адсорбция мономолекулярна.
2. При адсорбции устанавливается динамическое равновесие. В условиях равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции равны.

Исходя из данной теории, было выведено уравнение, которое носит название **уравнения Ленгмюра**:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC}$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – максимальная адсорбция ПАВ;  $\Gamma$  – адсорбция при концентрации  $C$ ;  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

Зависимость величины адсорбции от концентрации представлена на рисунке 23. На кривой четко видны три участка:

1 участок – прямая линия, выходящая из начала координат. Действительно, из уравнения Ленгмюра при малых концентрациях следует, что  $\Gamma = \Gamma_{\infty} KC$ .

2 участок соответствует криволинейной части графика и описывается полным уравнением Ленгмюра.

3 участок соответствует прямой, параллельной оси абсцисс, что означает, что адсорбция достигла своего предельного значения. При этом  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ .

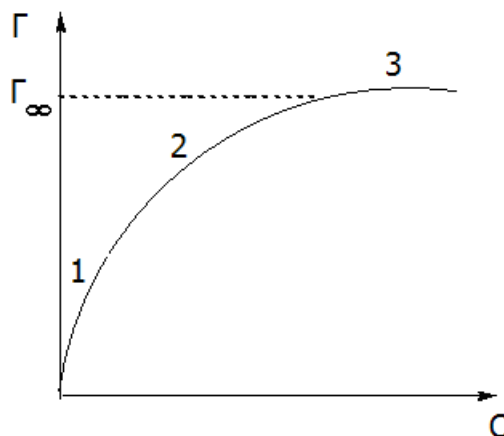


Рис. 23 Изотерма мономолекулярной адсорбции

Чтобы найти постоянные  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$  в уравнении Ленгмюра, его приводят к линейной форме.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}$$

В координатах  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$  это уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \Gamma_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  (рис. 24).

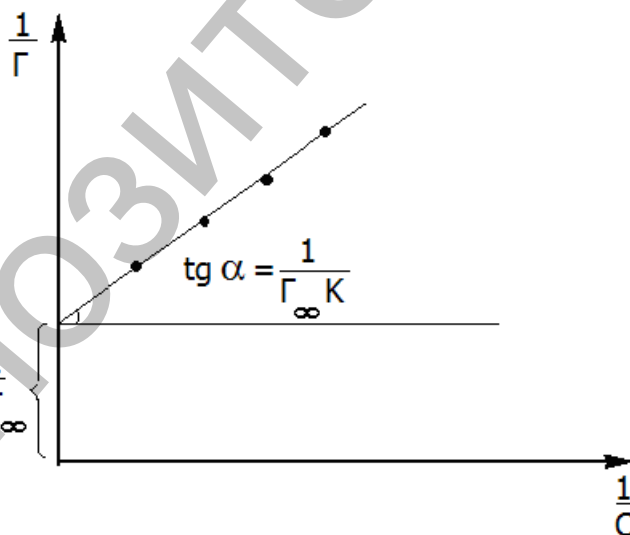


Рис. 24 График для определения констант  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$  в уравнении Ленгмюра

**Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел.** Данный вид адсорбции отличается от предыдущего тем, что:

1. Поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный, неоднородный характер.
2. Адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах.
3. Адсорбция кинетически обратима — наряду с адсорбцией газа происходит его

десорбция.

4. Поверхность адсорбента часто бывает пористой. Наличие пор приводит к тому, что адсорбция сопровождается капиллярной конденсацией.

5. Наряду с адсорбцией, представляющей собой поверхностный процесс, может происходить поглощение газа или пара всем объемом твердого тела. Это явление называется абсорбцией.

**Основными теориями адсорбции газов являются:**

### **1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.**

При разработке теории мономолекулярной адсорбции газа на твердом адсорбенте Ленгмюр исходил из следующих допущений:

1. адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует лишь с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;

2. адсорбционные центры энергетически эквивалентны;

3. адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой;

4. адсорбция газа на твердом адсорбенте носит обратимый характер.

Так как концентрации газов и паров практически пропорциональны парциальным давлениям, изотерма Ленгмюра принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Помимо уравнения изотермы Ленгмюра, используется эмпирическое **уравнение Фрейндлиха:**

$$\Gamma = Kc^{1/n}$$

где  $K$  и  $1/n$  — константы, зависящие от природы газа и температуры и не зависящие от равновесного давления газа в системе.

Постоянные в уравнении Фрейндлиха  $K$  и  $1/n$  находят на основе опытных данных. Для этого степенное уравнение логарифмируют.

$$\ln A = \ln K + 1/n \cdot \ln p$$

В координатах  $\ln A - \ln p$  — это уравнение прямой, не проходящей через начало координат. Тангенс угла наклона  $\alpha$  равен  $1/n$ , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен  $\ln K$ .

### **2. Теории полимолекулярной адсорбции Поляни и БЭТ.**

Анализ ряда экспериментальных изотерм показывает, что связывание адсорбтива с адсорбентом после образования мономолекулярного слоя не прекращается. Для объяснения этого Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую также потенциальной.

Основные положения теории полимолекулярной адсорбции Поляни:

1) адсорбция обусловлена чисто физическими силами;

2) на поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи поверхности и образуют около этой поверхности непрерывное силовое поле;

3) адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния, превышающие размеры отдельных молекул адсорбтива и поэтому можно говорить о существовании у поверхности адсорбента адсорбционного объема, который заполняется молекулами адсорбтива;

4) действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и

на некотором расстоянии становится равным нулю;

5) притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул;

6) адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется;

7) под воздействием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата. Наибольшее притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой; газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость. Притяжение последующих слоев снижается до тех пор, пока плотность вещества понизится до его плотности в окружающей среде.

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах и качественно объяснить характер изотермы полимолекулярной адсорбции. Однако эта теория не привела к выводу уравнения, описывающего эту изотерму.

Брунауэр, Эммет и Теллер разработали теорию применительно к адсорбции паров. Эта теория получила название теории БЭТ в соответствии с начальными буквами фамилий авторов.

Эта теория основана на следующих положениях:

1) на поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров;

2) каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для дальнейшей адсорбции, что приводит к образованию второго, третьего и т. д. слоев. При этом построение последующих слоев возможно при незаполненном первом;

3) взаимодействием соседних адсорбированных молекул в рамках одного слоя пренебрегают;

4) молекулы адсорбтива в последующих слоях по сумме статистических состояний подобны молекулам жидкости и отличаются от молекул первого слоя. Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов — молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, непосредственно связанными с поверхностью адсорбента. При этом цепочки не взаимодействуют между собой.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + K - 1 \frac{p}{p_s}\right]} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{K \Gamma_{\infty}} \left(1 + K - 1 \frac{p}{p_s}\right), \quad (7.15)$$

где  $p$  — равновесное давление газа,  $p_s$  — давление насыщенного пара газа при данной температуре,  $\Gamma_{\infty}$  — адсорбционная ёмкость монослоя,  $K$  — постоянная, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое.

Необходимо отметить, что, несмотря на ряд недостатков, связанных с допущениями, которые лежат в основе теории БЭТ, она является весьма полезной теорией физической адсорбции.

**Капиллярная конденсация** — это процесс конденсации паров в порах твердого тела. Это явление характерно для паров веществ и обусловлено наличием у адсорбента мелких пор. В таких порах пары конденсируются при давлениях, меньших, чем давле-

ние насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре. Капиллярной конденсации предшествует адсорбция пара на поверхности конденсации, которая начинается при определенном количестве адсорбированного вещества.

Капиллярную конденсацию используют для улавливания паров пористыми сорбентами. Большую роль она играет в процессах сушки, удерживания влаги почвами, строительными и другими материалами.

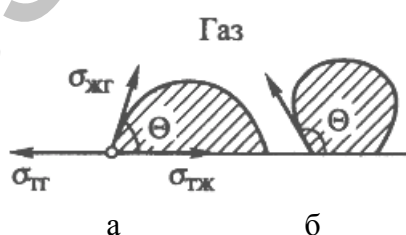
**Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте.** Адсорбция на границе раздела «твердое тело-жидкость» – это самопроизвольное концентрирование растворенного вещества вблизи поверхности твердого адсорбента.

При рассмотрении адсорбции из растворов на твердом адсорбенте, так же как при исследовании адсорбции на границе раздела «жидкий раствор-газ», необходимо учитывать все межмолекулярные взаимодействия в растворе: между молекулами растворителя, между растворенным веществом и растворителем, между растворенными веществами. В то же время необходимо учитывать сложное строение поверхности твердого тела, его силовое поле, что не так-то просто.

Процесс **смачивания** является начальной стадией взаимодействия жидкости с твердым телом. Смачивание жидкостью твердого тела можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения. Следовательно, смачивание – это физико-химический процесс самопроизвольного увеличения площади контакта жидкостей с поверхностью твердого тела под действием поверхностных сил.

Взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела может быть различным. Например: при контакте капли воды с чистым стеклом вода частично растекается по стеклу – наблюдается смачивание; при контакте ртути с тем же стеклом – наблюдается несмачивание. Количественной мерой смачивания является **краевой угол смачивания** ( $\theta$ ). Если  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos\theta > 0$ ), то жидкость смачивает данную поверхность; если  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos\theta < 0$ ), то жидкость не смачивает данную поверхность (рис. 25).

Угол смачивания  $\theta$ , который устанавливается при контакте капли жидкости с твердой поверхностью, зависит только от поверхностного натяжения на границах фаз твердое тело – жидкость – газ ( $\sigma_{ж-г}$ ,  $\sigma_{т-г}$ ,  $\sigma_{т-ж}$ ).



**Рис. 25 Краевые углы смачивания**

Связь между углом смачивания и поверхностным натяжением выражает **уравнение Юнга**:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}$$

Из уравнения Юнга следует, что на процесс смачивания можно влиять, изменяя поверхностное натяжение в данной трехфазной системе.

Твердые поверхности, которые смачиваются водой, называются **гидрофильными** (крахмал, агар-агар), а которые смачиваются неполярными жидкостями – **гидро-**



**фобными** (активированный уголь). Превращение гидрофобной поверхности в гидрофильную и, наоборот, за счет адсорбции ПАВ называется **инверсией смачивания**.

**Адгезией** (сцеплением, притяжением или прилипанием) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. К конденсированным телам относятся жидкие и твердые тела. При адгезии сохраняется граница раздела фаз, образованная двумя твердыми телами, твердым телом и жидкостью, т.е. граница раздела т-т и ж-т. Возможна адгезия двух разнородных жидкостей на границе раздела ж-ж.

**Когезия** (связанный, сцепленный) – это межмолекулярное сцепление в пределах одной фазы. Если работа адгезии больше работы когезии, то капля жидкости, нанесенная на поверхность другой жидкости или твердого тела будет **растекаться по поверхности**, образуя тонкие слои или поверхностные пленки, толщина которых соответствует размерам отдельных молекул. Иногда растекание продолжается до образования очень разбавленных слоев, молекулы которых не связаны силами когезии.

Явления адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах многообразны и классифицируются обычно в зависимости от природы адсорбтива: **молекулярная адсорбция; ионная адсорбция; адсорбция коллоидных частиц**.

**Молекулярная адсорбция из растворов.** Адсорбция растворённых веществ твёрдыми адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твёрдыми телами, так как осложнена рядом факторов:

1. присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого конкурируют с молекулами сорбата за активные центры поверхности адсорбента;
2. взаимодействием между поверхностью адсорбента и растворителя;
3. электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами сорбата, если он является электролитом.

Зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбтива в случае молекулярной адсорбции описывается изотермой адсорбции Ленгмюра, изотермой полимолекулярной адсорбции БЭТ. В области средних концентраций адсорбтива адсорбция достаточно хорошо описывается уравнением Френдлиха.

Так как молекулы адсорбтива и молекулы растворителя являются конкурентами при адсорбции, очевидно, что чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. А растворитель адсорбируется тем хуже, чем больше его поверхностное натяжение. Отсюда вытекают следующие закономерности:

**а)** адсорбция на твердом адсорбенте идет лучше из водных и хуже из органических растворов;

**б) правило Шилова:** чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.

Из свойств адсорбента на адсорбцию влияют его полярность и пористость. Экспериментальные данные позволили сформулировать правило: неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы и наоборот.

Влияние пористости зависит от соотношения размеров пор адсорбента и молекул растворенного вещества. Если молекулы растворенного вещества малы и легко проникают в поры твердого тела, то адсорбция идет лучше. Крупные молекулы не могут попасть в узкие поры адсорбента, и адсорбция уменьшается.

Определить влияние природы адсорбтива можно, исходя из **правила уравнивания полярностей Ребиндера**: процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

**Ионная адсорбция из растворов.** Ионная адсорбция – это адсорбция из растворов сильных электролитов. В этом случае растворенное вещество адсорбируется в виде ионов.

Ионная адсорбция является более сложным процессом по сравнению с молекулярной адсорбцией, так как в растворе присутствуют уже частицы как минимум трех видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Особенности ионной адсорбции:

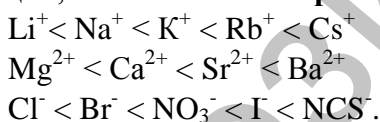
1. Адсорбируются заряженные частицы (ионы), а не молекулы.
2. Адсорбция происходит только на полярных адсорбентах, часто ее так и называют – полярная адсорбция.
3. Адсорбция сопровождается образованием двойного электрического слоя.
4. Адсорбция является избирательной, т. е. на каждом данном адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково.
5. В основе ионной адсорбции лежат химические силы, она чаще всего кинетически необратима.
6. Для ионной адсорбции характерно явление обменной адсорбции.

Факторы, влияющие на ионную адсорбцию:

1. Природа адсорбента. Чем более полярным является адсорбент, тем лучше он адсорбирует ионы из водных растворов. На активных центрах, несущих положительный заряд, адсорбируются анионы, на отрицательных – катионы.

2. Природа ионов, а именно:

- а) радиус иона. Чем больше кристаллический радиус иона при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется, так как с увеличением кристаллического радиуса иона возрастает его поляризуемость, и, следовательно, способность притягиваться к полярной поверхности – адсорбироваться на ней. Одновременно увеличение кристаллического радиуса приводит к уменьшению гидратации иона, а это облегчает адсорбцию. В соответствии с этим ионы можно расположить в ряды по возрастающей способности к адсорбции, называемые **лиотропными рядами** или **рядами Гофмейстера**:



- б) заряд иона. Чем больше заряд иона, тем сильнее он притягивается противоположно заряженной поверхностью твердого тела и тем сильнее адсорбция:



Особый интерес представляет адсорбция ионов поверхностью кристалла, в состав которого входят такие же или родственные ионы. В этом случае адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т. е. достройку кристаллической решетки способными адсорбироваться на ней ионами. Это позволило **Панету и Фаянсу сформулировать следующее правило**: на кристаллической поверхности адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в кристалл.

**Ионообменная адсорбция.** Ионообменная адсорбция – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора. Обменная адсорбция специфична, т. е. к обмену способны только определенные ионы. По своей природе этот процесс приближается к химическим явлениям: не всегда обратим; протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция; может приводить к изменению рН среды.

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются **ионитами**. Единой классификации ионитов нет. Обычно их классифицируют по следующим признакам: по происхождению (природные и синтетические); по составу (неорганические и органические); по знаку заряда обменивающихся ионов (катиониты, аниониты, амфолиты).

К природным неорганическим ионитам, обменивающимся катионами, относятся кристаллические силикаты типа цеолитов: шабазит, глауконит и др.; к природным анионитам – некоторые минералы, например, апатит. Природными ионитами органического происхождения являются, например, содержащиеся в почве гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения с различными функциональными группами, способными к ионному обмену. Они обладают амфотерными свойствами и поэтому могут обменивать как катионы, так и анионы. Природные иониты не нашли широкого практического применения, так как имеют ряд недостатков, в частности, они химически нестойки и не обладают достаточной механической прочностью.

Широкое распространение получили иониты на основе органических смол – синтетические ионообменные смолы. Их преимущества:

- высокая механическая прочность;
- высокая химическая стойкость;
- большая сорбционная емкость, так как обмен ионами часто идет по всему объему смолы, а структура смолы обычно проницаема для ионов, находящихся в растворе.

Смолы, способные обменивать катионы, называют катионитами, они содержат группы:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{COOH}$ ; фенольные гидроксилы. Примерами катионитов являются фенолформальдегидные смолы.

Смолы, способные обмениваться анионами, называют анионитами, они содержат активные группы:  $-\text{NH}_2$ ;  $=\text{NH}$ ;  $\equiv\text{N}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ .

**Хроматографические методы анализа. Хроматография (от греч. «хромос» – цвет и «графо» – пишу)** – это физико-химический метод разделения и анализа смеси веществ, основанный на разнице сорбционного сродства разделяемых веществ к подвижной и неподвижной фазам. В основе всех современных видов хроматографии лежат работы М. С. Цвета.

По агрегатному состоянию анализируемой смеси различают газовую и жидкостную хроматографию; по технике выполнения – плоскостную (тонкослойная или бумажная) и объемную (колоночная) хроматографию. Данным методом исследуется как качественный, так и количественный состав веществ и смесей.

**Адсорбционная хроматография** – основана на избирательной адсорбции отдельных компонентов смеси твердым порошкообразным адсорбентом.

**Ионообменная хроматография** – основана на обратимом обмене содержащихся в исследуемом растворе ионов на подвижные ионы, входящие в состав сорбентов (ионитов). Образование хроматограмм происходит вследствие различной способности к обмену ионов исследуемого раствора. Для каждого ионита существует определенный сорбционный ряд последовательности адсорбции на нем ионов, пользуясь им можно

предвидеть, какие катионы и в какой последовательности будут вымываться при промывании сорбента.

**Осадочная хроматография** – основана на реакциях взаимодействия хроматографируемого вещества с осадителем. Исследуемый раствор пропускают через хроматографическую колонку, заполненную ионообменником, содержащим ионы, способные давать осадки с ионами анализируемого раствора; при этом образуются осадки в порядке возрастания их растворимости. Эти хроматограммы имеют четкие границы, их используют для количественного определения веществ.

**Распределительная хроматография** – основана на распределении веществ между двумя не смешивающимися друг с другом растворителями.

**Бумажная хроматография** – один из способов распределительной хроматографии, в котором в качестве носителя неподвижной фазы используется хроматографическая бумага.

**Окислительно-восстановительная хроматография** – разделение веществ обусловлено неодинаковыми скоростями окислительно-восстановительных реакций, протекающих между веществами, содержащимися в колонке, и ионами хроматографируемого вещества (раствора). Направление реакции, а, следовательно, и разделение веществ определяется величинами окислительно-восстановительных потенциалов хроматографируемых ионов.

**Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография** – основана на использовании различных в константах нестойкости образующихся комплексных соединений. В качестве носителей используются сорбенты (модифицированные сорбенты), способные удерживать комплексобразующий реагент и продукты его реакций с катионами хроматографируемых металлов.

**Молекулярно-ситовая хроматография (гель-фильтрация)** – основана на разделении смеси веществ вследствие различий в размерах их частиц. Неподвижная фаза представляет собой пористое вещество (молекулярное сито) с порами строго определенного размера ( $R$ ). Частицы с большим размером в поры не проникнут и будут выходить из колонки первыми. Частицы с размером меньше  $R$  будут распределяться во внутреннем объеме геля и растворителе, протекающем между ними, отставая при этом в движении.

**Биоспецифическая (аффинная)** – основана на способности субстратов избирательно взаимодействовать с определяемыми веществами ( фермент – субстрат ; гормон – рецептор ), в результате чего достигается их полное разделение.

**Газовая хроматография** – это метод разделения летучих термостабильных соединений. При разделении веществ анализируемую пробу в виде пара вводят в хроматографическую колонку. Разделение компонентов пробы достигается за счет многократного повторения процессов разделения между движущейся газовой и неподвижной жидкой фазами. Скорость миграции компонентов зависит от их летучести и способности растворяться в стационарной жидкой фазе. Компоненты с низкой растворимостью в жидкой фазе и наибольшей летучестью при данной температуре продвигаются по колонке быстрее. Чем больше подвижность, тем меньше время удерживания. Например, при использовании в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликолей удерживание алифатических спиртов увеличивается в ряду: изопропиловый – этиловый – пропиловый – изобутиловый – бутиловый – изоамиловый – амиловый.

Хроматографические методы анализа находят широкое применение. Например, жидкостная аффинная хроматография, газовая хроматография используется и биохимии. Для определения в воздухе органических соединений (предел обнаружения  $10^{-8}$  –  $10^{-13}$ ) используется газовая хроматография, а для определения углеводов, альдегидов, жирных кислот, фенолов – тонкослойная хроматография. Ионообменная хромато-

графия применяется для определения катионов и анионов в исследуемом водном или почвенном растворе, для этих же целей можно использовать и осадочную хроматографию.

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

Выбросы летучих органических веществ (таких как толуол, ксилол, дихлорэтан и др.) не достигают таких объемов, чтобы стать причиной глобальных изменений в атмосфере. Однако токсичность этих соединений вынуждает принимать меры санитарной охраны населения и окружающей среды, особенно в районах, где их выброс наиболее вероятен. Вычислите поверхностное натяжение толуола при 50<sup>0</sup>С, если при выпуске его из сталагмометра масса 25 капель составила 0,978 г, а масса 25 капель воды, выпущенной из того же сталагмометра при той же температуре, оказалась равна 2,657 г. Поверхностное натяжение воды при 50<sup>0</sup>С равно 76,91 · 10<sup>-3</sup> Н/м.

#### Решение:

Для определения поверхностного натяжения толуола сталагмометрическим ме-

тодом используем формулу:  $\sigma_T = \sigma_B \cdot \frac{V_T \rho_T n_B}{V_B \rho_B n_T}$ , а так как  $V \cdot \rho = m$ , то получаем:

$\sigma_T = \sigma_B \cdot \frac{m_T n_B}{m_B n_T}$ , где  $m_T$  и  $m_B$  – массы выпущенных из сталагмометра толуола и воды;  $n_T$  и  $n_B$  – число капель толуола и воды соответственно.

$$\sigma_T = \frac{76,91 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \cdot 0,978 \text{ г} \cdot 25}{2,657 \text{ г} \cdot 25} = 28,31 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

#### Пример 2

Для удаления из сточных вод нерастворимых диспергированных примесей применяют флотацию. Важнейшей характеристикой используемых для этой цели ПАВ является величина их поверхностной активности. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах, если известно:

Кислота	C, моль/л	σ, мН/м
Пропионовая C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,0312	69,5
	0,0625	67,7
Масляная C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0,0312	65,8
	0,0625	60,4

Проверьте, выполняется ли правило Дюкло-Граубе?

#### Решение:

В узких интервалах концентраций поверхностную активность  $g$  можно определить по формуле:  $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ .

$$g(C_2H_5COOH) = -\frac{(67,7 - 69,5) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3} = 57,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$g(C_3H_7COOH) = -\frac{(60,4 - 65,8) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{(0,0625 - 0,0312) \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3} = 172,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

Согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность веществ одного гомологического ряда возрастает приблизительно в три раза при увеличении углеводородной цепи на группу  $-\text{CH}_2$ .

$$\frac{g(C_3H_7COOH)}{g(C_2H_5COOH)} = \frac{172,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}}{57,5 \cdot 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}} = 3$$

Таким образом, поверхностная активность масляной кислоты в три раза больше поверхностной активности пропионовой кислоты – правило Дюкло-Траубе выполняется.

### Пример 3

Аварии и крушения нефтеперевозящих танкеров наносят мировому океану и прибрежным территориям огромный вред. Это связано с тем, что нефтепродукты не растворяются в воде, а растекаются по ее поверхности, образуя близкие к мономолекулярным слои, которые занимают огромную площадь и способны мигрировать с морскими течениями. Для иллюстрации масштабов загрязнения рассчитайте, каков будет диаметр круга, если 100 г олеиновой кислоты  $C_{17}H_{33}COOH$  образуют мономолекулярную пленку на воде, а диаметр молекулы  $5,3 \cdot 10^{-10}$  м?

### Решение:

Для ответа на поставленный вопрос необходимо знать число молекул олеиновой кислоты и площадь, занимаемую одной молекулой. Число молекул кислоты можно определить по формуле:  $N = \frac{m}{M} \cdot N_A$

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A$$

$$N = \frac{100 \text{ г}}{234 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,573 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Проекцией молекулы сферической формы является круг, площадь которого рассчитывается по формуле:  $S = \frac{\pi d^2}{4}$ ;  $S = \frac{3,14 \cdot (5,3 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2}{4} = 22,05 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$

Общая площадь, занимаемая 100 г олеиновой кислоты равна:  $S_{\text{общ}} = N \cdot S$

$$S_{\text{общ}} = 2,573 \cdot 10^{23} \cdot 22,05 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 56,73 \cdot 10^3 \text{ м}^2$$

Допуская, что пятно имеет форму круга, можно рассчитать его диаметр:

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}; \quad d = \sqrt{\frac{4 \cdot 56,73 \cdot 10^3}{3,14}} = 2,69 \cdot 10^2 \text{ м} = 269 \text{ м}$$

Таким образом, пятно, образованное 100 г олеиновой кислоты будет иметь диаметр около 269 метров.

#### Пример 4

Некоторые предприятия органического синтеза выбрасывают в окружающую среду синтетические поверхностно-активные вещества, содержание которых в воде водоемов строго лимитировано. При анализе образца воды одного из промышленных водоемов при помощи микротома с  $0,1\text{ м}^2$  поверхности собрали 8 мл раствора, содержащего 8 г воды и  $9 \cdot 10^{-6}$  моль СПАВ при  $25^\circ\text{C}$ . В объеме анализируемого образца на 8 г воды приходится  $8,5 \cdot 10^{-6}$  моль СПАВ. Рассчитайте адсорбцию СПАВ из раствора и величину поверхностного натяжения исследуемого образца при  $25^\circ\text{C}$ , если поверхностное натяжение для чистой воды равно  $72 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

#### Решение:

Величину адсорбции можно рассчитать как разницу в количестве СПАВ в поверхностном слое и объеме раствора, отнесенную к площади этого поверхностного слоя. Т.к. в условии количество СПАВ дано в отношении к одинаковому количеству воды, то:  $\Gamma = \frac{n_{\text{П}} - n_{\text{O}}}{S_{\text{П}}}$ , где  $n_{\text{П}}$  и  $n_{\text{O}}$  – количество СПАВ в поверхностном слое и объеме раствора;

$$\Gamma = \frac{9 \cdot 10^{-6} \text{ моль} - 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0,1 \text{ м}^2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Величину поверхностного натяжения раствора можно рассчитать из уравнения изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = - \frac{C_{\text{O}}}{RT} \cdot \frac{\sigma_{\text{P}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{П}} - C_{\text{O}}}$$

где  $C_{\text{O}}$  и  $C_{\text{П}}$  – концентрации СПАВ в объеме раствора и в поверхностном слое;  $\sigma_{\text{P}}$  и  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  – поверхностные натяжения раствора и воды. Заменив концентрации СПАВ его количеством, и решив относительно  $\sigma_{\text{P}}$ , получим:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{P}} &= \sigma_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\Gamma RT(n_{\text{П}} - n_{\text{O}})}{n_{\text{O}}} \\ \sigma_{\text{P}} &= 72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} - \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot (9 \cdot 10^{-6} - 8,5 \cdot 10^{-6}) \text{ моль} \cdot 298 \text{ К}}{8,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}} = \\ &= 72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} - 0,729 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} = 71,271 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} \end{aligned}$$

#### Пример 5

Несмотря на токсичность металлической ртути и ее соединений, она широко используется в разнообразных экспериментах. Например, для определения поверхностной активности некоторых ПАВ изучается их адсорбция на границе ртуть-вода, которая подчиняется уравнению Ленгмюра. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути на границе с водным раствором при  $25^\circ\text{C}$  и концентрацией ПАВ в растворе 0,1 моль/л, если константа  $a$  в уравнении Шишковского равна 5 л/моль. Площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ ( $S_0$ ), на поверхности равна  $20 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>, поверхностное натяжение ртути на границе с водой при данной температуре  $0,373$  Дж/м<sup>2</sup>.

**Решение:**

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ выражается уравнением Шишковского:  $\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + ac)$ . Т. к. адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра, то  $b = \Gamma_\infty RT$ . Зная площадь, занимаемую одной молекулой, емкость моно-

слоя  $\Gamma_\infty$  можно рассчитать:  $\Gamma_\infty = \frac{1}{S_0 N_A}$ ,

$$\text{следовательно } b = \frac{RT}{S_0 N_A}; \quad b = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{К}}{20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 20,58 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Зная  $a$  и  $b$ , рассчитываем поверхностное натяжение на границе с раствором:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0,373 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} - 20,58 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \ln(1 + 5 \cdot 0,1) = 373 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} - 8,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \\ &= 364,66 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \end{aligned}$$

**Пример 6**

Углеводородные соединения, содержащиеся в атмосферном воздухе, при наличии определенных условий (безветрие, напряженная солнечная радиация и др.) служат исходным продуктом для образования чрезвычайно токсичных продуктов - фотооксидантов, обладающих сильным раздражающим и общетоксичным действием на органы человека и образующих фотохимический смог. Очистку газовойоздушных выбросов от углеводородов целесообразно проводить с использованием адсорбирующих фильтров, заполненных углями марок AP, АРТ, СКТ-3 и др. Так, при адсорбции толуола на одном из этих углей при  $0^\circ\text{C}$  были получены следующие данные:

$\Gamma \cdot 10^3$ , моль/г	0,455	1,138	1,647	2,058
давление $P_{\text{тол}}$ , Па	13332	39997	66661	93326

Подтвердите, что адсорбция подчиняется уравнению изотермы Ленгмюра, и найдите постоянные в уравнении Ленгмюра. Сколько моль толуола необходимо для полного заполнения поверхности 3 г угля?

**Решение:**

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K \cdot p}{K \cdot p + 1}$

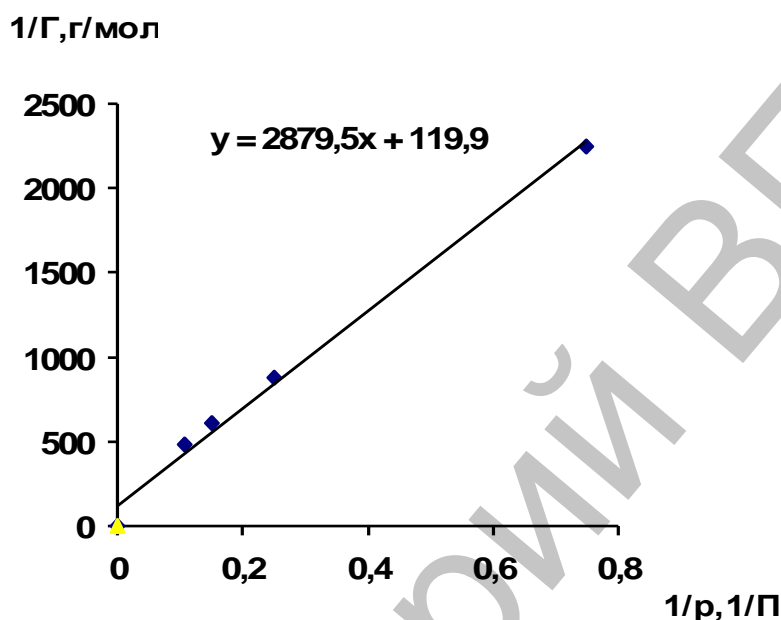
Для нахождения постоянных величин максимальной сорбции  $\Gamma_\infty$  и константы сорбции  $K$  удобнее использовать данное уравнение в линейной форме:

$$\text{ме: } \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{1}{p}$$

Если зависимость  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{p}\right)$  будет иметь линейный характер, то сорбция подчиняется уравнению Ленгмюра.



$\frac{1}{\Gamma}, \text{г/моль}$	2247,2	878,7	607,2	485,9
$\frac{1}{p} \cdot 10^4, \frac{1}{\text{Па}}$	0,75	0,25	0,15	0,107



Так как графическая зависимость  $1/\Gamma$  от  $1/p$  выражается прямой, значит адсорбция толуола на угле подчиняется уравнению Ленгмюра. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ .

Из графика:  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 119,9$ , отсюда  $\Gamma_{\infty} = 0,00834$  моль/г. Тангенс угла наклона прямой равен величине  $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$ ;  $\text{tg } \alpha = 2879,5 \cdot 10^4$

$$\text{Следовательно } K = \frac{1}{0,00834 \cdot 2879,2 \cdot 10^4} = 0,041 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}$$

Зная величину  $\Gamma_{\infty}$  можно рассчитать число молей толуола, необходимого для полного покрытия 3 г угля. Так как  $\Gamma_{\infty} = \frac{n(\text{толуола})}{m(\text{угля})}$ , то  $v(\text{толуола}) = 0,00834 \text{ моль/г} \cdot 3 \text{ г} = 0,025 \text{ моль}$

### Пример 7

При адсорбционной очистке сточных вод от гербицидов, пестицидов, красителей и др. в качестве адсорбентов могут быть использованы некоторые отходы производства (зола, шлаки, опилки, торф и т. п.) При изучении адсорбции одного из пестицидов из водного раствора на торфе получены следующие результаты:

начальная концентрация	0,028	0,056	0,112	0,26	0,52
------------------------	-------	-------	-------	------	------

раствора, моль/л					
равновесная концентрация раствора, моль/л	0,018	0,042	0,093	0,231	0,484

В каждом опыте брали по 100 см<sup>3</sup> раствора и 2 г сорбента. Определите постоянные в уравнении Фрейндлиха графическим методом.

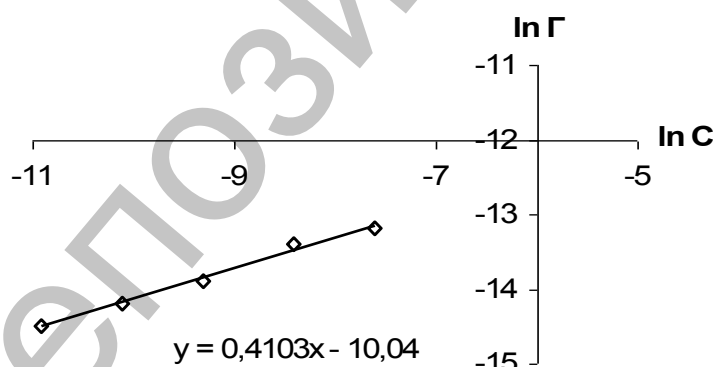
**Решение:**

Для нахождения постоянных графическим методом используется логарифмическая форма уравнения Фрейндлиха:  $\ln \Gamma = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$ , позволяющая построить линейную зависимость  $\ln \Gamma$  от  $\ln C$  и определить  $K$  и  $n$ . Величину адсорбции пестицида можно рассчитать по уравнению:  $\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$ , где  $C_0$  и  $C_p$  – соответственно исходная и равновесная концентрации пестицида, моль/л;  $V$  – объем взятого раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г. Для построения графика удобно составить таблицу:

$\Gamma$ , моль/г	$5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$14,5 \cdot 10^{-7}$	$18 \cdot 10^{-7}$
$\ln \Gamma$	-14,5	-14,2	-13,9	-13,4	-13,2
$\ln C$	-10,9	-10,1	-9,3	-8,4	-7,6

Графическая зависимость  $\ln \Gamma$  от  $\ln C$  выражается прямой, точка пересечения которой с ординатой равна  $\ln K$ . В нашем случае  $\ln K = -10,04$ . Откуда  $K = 4,36 \cdot 10^{-5}$  л/г.

Тангенс угла наклона прямой численно равен  $\frac{1}{n}$ . Откуда  $n = \frac{1}{\text{tg} \alpha} = \frac{1}{0,4103} = 2,44$



### Задачи для самостоятельного решения

**3 V-1.** Ацетон, содержащийся в газовых выбросах предприятий по производству метилакрилата, может быть использован в качестве адсорбента для извлечения синильной кислоты, являющейся сильнейшим ядом, который парализует дыхательные центры человека и вызывает удушье. Вычислите поверхностное натяжение ацетона при  $20^{\circ}\text{C}$  по следующим данным сталагмометрического исследования: число капель воды - 31, число капель ацетона - 95. Поверхностное натяжение воды при  $20^{\circ}\text{C}$  равно  $72,63 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Плотность ацетона принять за 1 г/мл.

**3 V-2.** Для синтеза метилакрилата используется нитрил акриловой кислоты и раствор серной кислоты, в качестве хладагента - раствор метанола. Поэтому в выбросах таких предприятий всегда присутствует значительное количество метанола, ПДК которого в воздухе составляет  $5 \text{ мг/м}^3$ . Данное соединение очень ядовито, поражает нервную систему, вызывает нарушения в сосудистой системе. Вычислите поверхностное натяжение метилового спирта при  $25^{\circ}\text{C}$ , если число капель воды, выпущенной из сталагмометра, равно - 32, а метанола - 54. Массы капель спирта и воды соответственно равны 4,718 и 4,724 г. Поверхностное натяжение воды при  $25^{\circ}\text{C}$  равно  $71,97 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

**3 V-3.** Основная часть водорастворимых ПАВ концентрируется в поверхностном слое воды. В этой же части водного слоя отмечается наибольшее количество растительных и животных организмов - фито- и зоопланктон, на которых большинство веществ-загрязнителей оказывают отрицательное воздействие. Сравните поверхностную активность метилпропанола и метилбутанола в водных растворах в данном интервале концентраций

	$C$ , моль/л	$\sigma$ , мН/м
метилпропанол	0,125	52,8
	0,250	44,1
метилбутанол	0,125	47,6
	0,250	83,7

**3 V-4.** Одним из представителей отравляющих веществ нервно-паралитического действия являются VX -газы. Площадь, занимаемая одной молекулой данного вещества, равна  $50 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. Сколько времени можно находиться в очаге заражения данным отравляющим веществом в противогазе, если концентрация VX-газов в воздухе составляет  $10^{-6}$  моль/л, а удельная поверхность активированного угля, применяемого в противогазе, равна  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Масса угля в противогазе 0,4 кг. Для дыхания человеку требуется в среднем 500 л воздуха в час. При решении считать, что имеет место мономолекулярная адсорбция.

**3 V-5.** Гомельский химический завод ежегодно выбрасывает в атмосферу около 347 тонн аммиака. Одним из предложенных способов улавливания данного вещества в отходящих газах явилась адсорбция на активированном угле. Сколько грамм аммиака может адсорбироваться на поверхности 100 грамм активированного угля, если вся поверхность покрыта мономолекулярным слоем молекул  $\text{NH}_3$ . Удельная поверхность угля равна  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , а одна молекула аммиака занимает площадь  $10 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. Какую массу угля приблизительно необходимо использовать для сорбции всего ежегодно выбрасываемого заводом аммиака? Можно ли считать этот способ очистки отходящих газов от  $\text{NH}_3$  выгодным?

**3 V-6.** При производстве красителей, взрывчатых веществ, лекарственных средств широко используется анилин. Даже незначительное присутствие паров данного вещества в воздухе отрицательно сказывается на здоровье людей. В связи с этим, воз-

никает необходимость всестороннего изучения свойств данного соединения. Найдите площадь поперечного сечения молекулы анилина и её радиус, если предельная адсорбция данного вещества из водного раствора  $\Gamma_{\infty} = 6 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>. Плотность аммиака 1,022 г/см<sup>3</sup>.

**3 V–7.** Ртуть токсична в любой форме. Токсический эффект может быть скрытым и поэтому симптомы проявляются через несколько лет. Острое отравление парами или аэрозолем ртути вызывает разрушение легких. Определите, на сколько уменьшится поверхностная энергия ртути, если её аэрозоль с размером частиц  $10^{-7}$  м сконденсировался в виде большой капли объемом 1,7 см<sup>3</sup>? Поверхностное натяжение ртути равно 0,475 Н/м.

**3 V–8.** Круговорот воды в природе постоянно очищает и пополняет пресноводные системы. Очищенная при испарении пресная вода выпадает с осадками или конденсируется при охлаждении в виде тумана. Определите запас свободной поверхностной энергии Гиббса 5г воды в виде тумана, если поверхностное натяжение воды составляет  $72 \cdot 10^{-3}$  Н/м, а радиус капелек тумана равен  $2 \cdot 10^{-6}$  м.

**3 V–9.** В ряду экологических проблем современности проблема воды и водных ресурсов имеет особое значение. Из общих запасов воды на земле только 0,3 % - вода пресная, пригодная для хозяйственно-бытовых нужд, и эти запасы уменьшаются на глазах, происходят качественные изменения воды, следствием чего является её несоответствие санитарно-гигиеническим требованиям и серьезные последствия потребления некачественной питьевой воды для здоровья населения. Помимо пресноводных рек и озер, пресная вода содержится в атмосфере в виде облаков и тумана. Рассчитайте запас свободной поверхностной энергии водяного тумана при 20<sup>0</sup>С, если радиус капелек равен  $10^{-6}$  м, а поверхностное натяжение воды  $72,75 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Во сколько раз уменьшится этот запас, если радиус капелек увеличится в 4 раза?

**3 V – (10-13).** Для глубокой очистки сточных вод от растворимых органических веществ после биохимической очистки или если концентрация этих веществ невелика, и они являются сильно токсичными, широко применяют адсорбцию. Адсорбцию используют для очистки сточных вод от гербицидов, пестицидов, фенолов, ароматических соединений, ПАВ, красителей и других. В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические вещества и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки, бурый уголь, торф, коксовую мелочь). Для изучения адсорбции уксусной кислоты на буром угле при 20<sup>0</sup>С к А г угля добавили Б мл раствора кислоты. Концентрацию кислоты до и после адсорбции определяли титрованием С мл раствора кислоты 0,1 н раствором NaOH. Определите величину адсорбции уксусной кислоты на 1 г угля.

Задача	А масса угля, г	В объем рас- твора CH <sub>3</sub> COOH, мл	С объем раствора CH <sub>3</sub> COOH, взятого на тит- рование, мл	V <sub>NaOH</sub> на титрование до адсорбции, мл	V' <sub>NaOH</sub> на титрование после адсорбции, мл
<b>3 V–10</b>	1,5	50	10	1,1	0,23
<b>3 V–11</b>	3	100	50	5,5	1,22
<b>3 V–12</b>	2	100	10	2,12	0,85
<b>3 V–13</b>	3	50	20	9,4	4,1

**3 V–14.** Практически повсеместное ухудшение качества природных вод в республике связано в первую очередь со сбросами в них неочищенных или недоочищен-

ных промышленно-хозяйственных сточных вод, поступлением талых и ливневых вод с урбанизированных территорий и других источников загрязнения, не имеющих системы водоотведения и очистки. Большинство из веществ-загрязнителей являются поверхностно-активными. Поверхностное натяжение водного раствора, содержащего одно из таких ПАВ в концентрации 0,056 моль/л, при 293 К равно  $4,33 \cdot 10^{-2}$  Н/м. Вычислите величину адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,028 моль/л при данной температуре. Поверхностное натяжение чистой воды при 293 К принять равным  $7,28 \cdot 10^{-2}$  Н/м.

**3 V–15.** Один грамм активированного угля имеет активную поверхность равную  $1000 \text{ м}^2$  и может адсорбировать 0,448 л (н.у.) фосгена, обладающего удушающими свойствами. Смертельная концентрация  $\text{COCl}_2$  в воздухе составляет 0,1-0,3 мг/л. Защитой от данного отравляющего вещества является противогаз. Определите число молекул фосгена, которое поглощается противогазом, если масса угля в нем 200 г.

**3 V–16.** Доверившись рекламе, можно подумать, что главное в моющих средствах - максимальное эффективное удаление загрязнений. Однако, экологи не соглашаются с подобной трактовкой и указывают на то, что некоторые из данных препаратов плохо удаляются из сточных вод биологическим путем и токсичны для бактерий активного ила, вследствие чего нарушается биологическая очистка рек от загрязнений. Поэтому свойства моющих средств, поступающих в производство, досконально изучаются. А так как все эти вещества являются ПАВ, то наибольший интерес представляют их адсорбционные свойства и поверхностная активность. Для изучения одного из СМС при помощи микротомы собирают тонкий поверхностный слой из разбавленного водного раствора данного вещества и переносят в отдельный сосуд. В результате с  $0,1 \text{ м}^2$  поверхности собрали  $6 \text{ см}^3$  раствора содержащего 6 г воды и  $12,05 \cdot 10^{-5}$  моль СМС. В то же время в объеме исходного раствора на 6 г воды приходится  $12,0 \cdot 10^{-5}$  моль мыла. Рассчитайте адсорбцию ПАВ из раствора на границе с воздухом. Определите значение поверхностного натяжения исходного раствора СМС при  $20^\circ\text{C}$  и величину поверхностной активности данного вещества, если поверхностное натяжение для чистой воды равно  $72,75 \cdot 10^{-3}$  Н/м.

**3 V – (17-21).** Отработанные воды предприятий в большинстве случаев загрязнены веществами как органической, так и неорганической природы. Для очистки сточных вод от органических загрязнителей, обладающих поверхностной активностью, широко используется флотация. При этом образуется пенообразный слой, насыщенный флотируемым веществом. Устойчивость пенообразного слоя, а также, следовательно, и степень очистки сточных вод от данных веществ зависят от их поверхностной активности, которую непосредственно можно охарактеризовать поверхностным натяжением их растворов. Определите поверхностное натяжение и адсорбцию вещества А из раствора с концентрацией В моль/л. Чему равно максимальное значение адсорбции  $\Gamma_\infty$  и площадь занимаемая одной молекулой данного вещества на поверхности раствора?

Задача	Вещество А	Концентрация В, моль/л	t, °C	Константы в уравнении Шишковского		
				$\sigma^0, \frac{\text{Н}}{\text{м}}$	$b, \frac{\text{Н}}{\text{м}}$	a, л/моль
3 V–17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,1	18	$73,05 \cdot 10^{-3}$	$12,96 \cdot 10^{-3}$	6,07
3 V–18	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,5	18	$73,05 \cdot 10^{-3}$	$12,96 \cdot 10^{-3}$	19,64
3 V–19	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,1	80	$62,6 \cdot 10^{-3}$	$17,7 \cdot 10^{-3}$	19,72
3 V–20	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	0,08	20	$72,75 \cdot 10^{-3}$	$12,96 \cdot 10^{-3}$	232,7

<b>3 V-21</b>	$C_3H_7OH$	0,2	20	$72,75 \cdot 10^{-3}$	$14,4 \cdot 10^{-3}$	6,6
---------------	------------	-----	----	-----------------------	----------------------	-----

**3 V-22.** Производство эластомеров (резинотехнических изделий) является одним из наиболее значительных источников вредных выбросов в атмосферу, как по количественному, так и по качественному составу. Свыше 50% летучих соединений приходится на ароматические углеводороды и их производные. Данные вещества способны активно сорбироваться гидрофобными сорбентами, например, активированным углем. Так, при изучении адсорбции паров бензола на модифицированном активированном угле при 25<sup>0</sup>С были получены следующие данные:

Г, моль/г	0,00136	0,00189	0,0022	0,00245	0,00268
давление	278	1023	3461	7490	10382
$P_{C_6H_6}$ , Па					

Подтвердите, что адсорбция бензола описывается уравнением Ленгмюра, и определите константы этого уравнения. Чему равна удельная площадь поверхности данного угля, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола, составляет  $24 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>?

**3 V-23.** Для очистки воздушных и водных выбросов предприятий широкое применение находят сорбенты. Одной из важнейших характеристик таких сорбентов является удельная поверхность. Для оценки удельной поверхности используется величина адсорбции какого-то эталонного вещества, чаще всего красителя. При внесении 1 г исследуемого сорбента в 100 мл водного раствора метиленового синего концентрация последнего изменилась от  $10 \cdot 10^{-5}$  моль/л до  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а при внесении 2 г сорбента к такому же исходному раствору, равновесная концентрация составила  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Найдите постоянные в уравнении Ленгмюра и рассчитайте удельную площадь поверхности изучаемого адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой красителя, равна  $65 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

**3 V-24.** Угарный газ - один из опаснейших загрязнителей атмосферы. Его опасность определяется не только высокой токсичностью, но и тем, что этот газ не имеет ни цвета, ни запаха, и обнаружить его можно лишь с помощью специальных приборов или химических анализаторов. Поступая в организм человека с вдыхаемым воздухом, он оказывает влияние на тканевые биохимические процессы, вызывает кислородное голодание, что может привести к летальному исходу. В связи с этим, проблема улавливания СО должна решаться не в последнюю очередь. При изучении адсорбции угарного газа на слюде при температуре 90 К получили следующие данные:

Г·10 <sup>6</sup> , моль	0,483	0,598	0,767	0,843	0,875
давление	75	139	600	1050	1400
$P_{CO}$ , Па					

Площадь поверхности слюды равна 6240 см<sup>2</sup>/г. Определите графически постоянные в уравнении Ленгмюра. Чему равна площадь, занимаемая одной молекулой СО на поверхности слюды?

**3 V-25.** Оксиды азота - одни из наиболее значимых веществ - загрязнителей воздушного бассейна. Основными источниками выделения оксидов азота в атмосферу являются предприятия, производящие туковые удобрения, азотную и азотистую кислоты, анилиновые красители и др. Прогнозируемое в будущем сжигание топлива при более высоких температурах, по мнению ученых, еще больше увеличит приток их в атмосферу. Используемые на предприятиях угольные фильтры способны адсорбировать на своей поверхности среди прочих загрязнителей и оксиды азота. При изучении адсорбции NO на активированном угле при 340 К были получены следующие данные:

Г, г/г	0,1	0,148	0,168	0,170
$P_{NO}$ , атм.	2	10	30,3	40,8

Определите константы уравнения Ленгмюра. Рассчитайте величину адсорбции NO при давлении 1 атм.

**3 V–26.** На предприятиях, занимающихся производством искусственных волокон, широкое применение находят разнообразные красящие вещества. Вследствие несоблюдения технологии крашения в сточные воды произошел выброс одного из красителей, обладающего высокой поверхностной активностью. Загрязненная вода в объеме 500 л была отобрана в отстойник. Содержание красящего вещества в ней составляло 0,04 г на литр раствора. Было установлено, что адсорбцию данного красителя на активированном угле можно описать уравнением Фрейндлиха  $\Gamma = 1,903 \cdot C^{0,7}$ , где Г - количество грамм адсорбируемого красителя, которое приходится на один грамм угля, а С - равновесная концентрация красителя в растворе, г/л. Рассчитайте массу угля, необходимого для очистки 500 л загрязненной воды в один прием на 90%, после чего она будет пригодна для повторного использования в технологическом цикле.

**3 V–27.** Нитролигнин является побочным продуктом при производстве целлюлозных волокон. В отличие от лигнина, нитролигнин значительно лучше растворим в воде, поэтому он способен поступать в окружающую среду с отработанными водами предприятия. Поступление его в водоемы с непроточной водой способствует интенсивности размножения водорослей и цианобактерий. Погибая, они разлагаются с потреблением большого количества кислорода, что приводит к гибели животных в водоеме. В одной из экологических лабораторий была изучена сорбция нитролигнина на глине:

адсорбция Г, мг/г	5	12	21	26	35	38
равновесная конц. нитролигнина, % масс.	0,12	0,24	0,44	0,65	0,88	1,2

Постройте изотерму адсорбции и определите постоянные в уравнении Фрейндлиха.

**3 V–28.** Легковой автомобиль выбрасывает в час до трех кубометров, а грузовой - до 6 кубометров углекислого газа, который является самым распространенным загрязнителем атмосферы. При высокой концентрации  $CO_2$  в воздухе у водителей ослабляется внимание, что влияет на безопасность дорожного движения. Среди белорусских городов по объему выбросов  $CO_2$  от стационарных источников лидирует Минск, несколько уступают Гомель и Жлобин. При изучении сорбции  $CO_2$  на модифицированной форме угля были получены следующие данные:

адсорбция Г, мг/г	3	5,5	16	23	31	35
равновесное давление $P_{CO_2}$ , кПа	0,5	1,0	3	5	7,5	10

Постройте изотерму адсорбции и определите константы уравнения Фрейндлиха.

### Вопросы, выносимые на экзамен

**T V-1.** Особенности энергетического состояния поверхностного слоя. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные веще-

ства.

**Т V-2.** Понятие об адсорбции. Адсорбция на подвижной поверхности раздела фаз (жидкость-жидкость, жидкость-газ). Уравнения изотермы адсорбции Гиббса и Ленгмюра.

**Т V-3.** Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция.

**Т V-4.** Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах. Зависимость адсорбции от температуры и свойств адсорбента. Физический и химический механизм адсорбции.

**Т V-5.** Поверхностные явления на границе твердое вещество-жидкость. Смачивание и растекание. Адгезия и когезия. Капиллярные явления.

**Т V-6.** Молекулярная адсорбция из раствора на твердых адсорбентах. Ионная и ионообменная адсорбция. Иониты, обменная емкость ионита.



## РАЗДЕЛ VI. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

**Ключевые слова (понятия).** Дисперсная система. Дисперсность. Дисперсионная среда. Дисперсная фаза. Диспергирование. Конденсация. Пептизация. Броуновское движение. Диффузия. Электрофорез. Электроосмос. Потенциал протекания. Потенциал оседания. Мицелла. Дзетта-потенциал. Расклинивающее давление. Седиментация. Коагуляция. Порог коагуляции. Аддитивность. Синергизм. Антагонизм. Защитное число. Критический потенциал коагуляции. Набухание. Вязкость. Высаливание. Коацервация. Денатурация. Гель (студень). Тиксотропия. Синерезис. Эмульсия. Эмульгаторы. Коалесценция. Пены. Пенообразователи. Пеногасители. Пенная флотация. Аэрозоль.

**При усвоении материала этого раздела необходимо обращать внимание на:**

1. основные термины и определения;
2. классификацию дисперсных систем;
3. получение и очистку коллоидных растворов;
4. молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидов;
5. электрокинетические явления в коллоидных системах;
6. строение структурной единицы лиофобных золь – мицеллы;
7. факторы седиментационной и агрегативной устойчивости дисперсных систем;
8. особенности кинетики коагуляции и перезарядки золь;
9. особенности коагуляции под действием электролитов;
10. сущность коллоидной защиты;
11. особенности коллоидных растворов высокомолекулярных (ВМС) соединений;
12. определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом;
13. получение, строение и свойства связнодисперсных систем – гелей (студней);
14. особенности строения, получение и разрушение эмульсий;
15. особенности образования, разрушения и использования высококонцентрированных гетерогенных систем – пен;
16. получение, разрушение, строение, свойства и применение аэрозолей.

**После усвоения содержания раздела Вы можете:**

1. дать характеристику коллоидно-дисперсным системам;
2. уяснить особенности классификации дисперсных систем;
3. ознакомиться с оптическими и молекулярно-кинетическими свойствами коллоидных систем, уяснить сущность броуновского движения, диффузии, седиментации;
4. рассмотреть методы получения коллоидных систем;
5. рассмотреть электрические свойства коллоидных систем, уяснить сущность электрофореза, электроосмоса, объяснить возникновение электрокинетического потенциала;
6. рассмотреть строение коллоидных частиц;
7. уяснить факторы устойчивости и причины коагуляции дисперсных систем;
8. рассмотреть особенности растворов высокомолекулярных соединений, причины их термодинамической устойчивости;
9. уяснить особенности строения связнодисперсных систем, методы получения студней и их свойства;
10. рассмотреть особенности таких дисперсных систем как эмульсии, суспензии, пены, аэрозоли.

Коллоидные системы относятся к дисперсным системам – системам, где одно

вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. **Дисперсной системой** называется гетерогенная система, состоящая из однородной непрерывной фазы – **дисперсионной среды**, в которой равномерно распределены частицы **дисперсной фазы**. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной.

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы может служить либо поперечный размер частиц "а" (для сферических частиц - диаметр "d", а для частиц, имеющих форму куба - ребро куба "l"), либо обратная ему величина  $D=1/a$ , называемая обычно **дисперсностью**, либо удельная поверхность  $S_{уд.}$ , т.е. межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы.

#### **Классификация дисперсных систем**

В основе существующих классификаций лежат различные свойства дисперсных систем.

#### **Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы**

Размер частиц, м	Дисперсность, м <sup>-1</sup>	Название систем	Основные признаки дисперсных систем
$> 10^{-7}$	$< 10^7$	микрорегетогенные (грубодисперсные): эмульсии, аэрозоли, суспензии, пены	гетерогенные; неустойчивы кинетически и термодинамически; мутные; частицы не проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры; частицы видны в оптический микроскоп
$10^{-7}-10^{-9}$	$10^7-10^9$	ультрамикрорегетогенные (среднедисперсные): коллоидные растворы	гетерогенные; относительно устойчивы кинетически; прозрачные, рассеивают свет (дают конус Фарадея-Гиндаля); частицы проходят через бумажный фильтр и не проходят через ультрафильтры; частицы не видны в оптический микроскоп, но видны в электронный микроскоп и обнаруживаются в ультрамикроскоп
$< 10^{-9}$	$> 10^9$	молекулярно-дисперсные (высокодисперсные): истинные растворы низкомолекулярных соединений	гомогенные; устойчивы термодинамически и кинетически; прозрачные, не дают конус Фарадея-Гиндаля (оптически пусты); частицы проходят через бумажный фильтр и ультрафильтры; частицы не видны в современные микроскопы

Дисперсные системы классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

#### **Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды**

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название дисперсионных систем
жидкая	газ	г/ж	пена, газовая эмульсия
	жидкость	ж/ж	эмульсия
	твердое тело	т/ж	суспензия, золь
газ	газ	—	не существует

	жидкость твердое тело	ж/г т/г	туман дым, пыль
твердое тело	газ жидкость твердое тело	г/т ж/т т/т	твердая пена, пористые тела гель, твердая эмульсия сплав, твердый золь

Коллоидные системы с жидкой дисперсной средой называют **лиозоли**, с газообразной – **аэрозоли**, с твердой – **солидозоли**.

Следующий признак, по которому классифицируют дисперсные системы, это степень взаимодействия дисперсной фазы с дисперсной средой.

**Классификация дисперсных систем по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой**

Вид системы	Характер образования	Термодинамическая устойчивость к коагуляции	Взаимодействие между фазами	Представители
<b>Лиофобные</b>	Принудительное образование в результате диспергирования и конденсации	Термодинамически агрегативно неустойчивы	Слабое	золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли
<b>Лиофильные</b>	Самопроизвольное диспергирование	Термодинамически агрегативно устойчивы	Сильное	коллоидные растворы ПАВ, растворы некоторых высокомолекулярных соединений (ВМС)

Еще одним признаком, по которому классифицируют дисперсные системы это наличие взаимодействия между частицами дисперсной фазы. Согласно этой классификации по кинетическим свойствам разделяются на два класса дисперсных систем:

**1. Свободнодисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться. Такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. Вязкость их определяется в основном вязкостью дисперсионной среды. Это аэрозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, лиозоли.

**2. Связнодисперсные**, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. Частицы образуют сплошной пространственный каркас. К этому классу относятся гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела, твердые растворы.

### Методы получения дисперсных систем

**Методы диспергирования** заключаются в уменьшении частиц дисперсной фазы. Различают *механическое диспергирование* (раздавливание, растирание, дробление в ступках, коллоидных и шаровых мельницах); *электрическое и ультразвуковое диспергирование*.

Сюда можно отнести и **пептизацию** – физико-химическое дробление осадка.

Пептизацией называют расщепление на первичные частицы под действием внешней среды агрегатов, возникающих в результате обратимой коагуляции дисперсных систем.

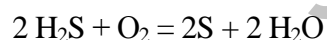
**Методы конденсации** можно использовать для получения дисперсных систем, если, с одной стороны, возникает большое число зародышей новой, термодинамически более стабильной фазы, и, с другой стороны, скорость роста этих зародышей лежит в области определенных (умеренных) значений.

Факторы, которые приводят к появлению метастабильности исходной системы, подразделяются на две группы: **химические**, т.е. протекание химических реакции, приводящих к возникновению высоких концентрации слаборастворимого соединения, и **физические**, такие как изменения давления, температуры.

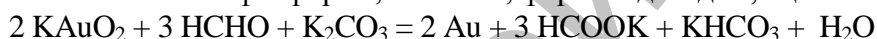
Любая химическая реакция, приводящая к образованию нерастворимого, а в случае конденсированных фаз, и летучего продукта (или, наоборот, нелетучего - при взаимодействии газов), может быть использована для получения коллоидной системы.

К образованию зольей приводят различные **химические реакции**:

**а) Реакции окисления.** Примером таких процессов является образование золя при взаимодействии сероводорода, растворенного в гидротермальных водах, с кислородом:



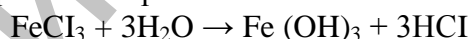
**б) Реакции восстановления.** Эти реакции лежат в основе многочисленных методов получения зольей золота и серебра при взаимодействии солей этих металлов с различными восстановителями: фосфором, танином, формальдегидом, ацетоном.



**в) Реакции обмена.** Этим способом получают золи галогенидов, сульфидов, оксидов и гидроксидов металлов. Характерным примером синтеза зольей и использованием реакции обмена является получение гидрозольей иодида серебра. Эти золи часто служат моделями при изучении различных коллоидных процессов.



**г) Гидролиз солей.** Эти процессы широко распространены в природе и имеют важное техническое значение. Они широко применяются для очистки сточных вод. Примером служит реакция гидролиза хлорного железа.



Образование дисперсной фазы (преимущественно грубодисперсной) при выделении газовой фазы является важным технологическим процессом при получении разнообразных пенобетонов (обычно с выделением  $\text{CO}_2$  за счет реакции  $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$ ), пенопластов, микропористой резины и других отвержденных пен). Сходные процессы протекают в хлебопекарном и кондитерском тесте.

При **физической конденсации** пути создания метастабильности исходной системы обычно связаны с изменением температуры, реже – давления в системе, а также состава растворителя.

**Конденсация паров.** Сущность метода заключается в том, что в газообразной системе при изменении температуры давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью или твердым телом и в газовой фазе возникает новая жидкая или твердая фаза. Система становится гетерогенной, образуются аэрозоли (туман, дым).

**Замена растворителя.** Метод основан на изменении состава среды таким образом, что химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. Так может быть получен золь канифоли. Если насыщенный раствор канифоли в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в спиртоводной среде оказывается пересыщенным. Пересыщение приводит к агрегиро-

ванию частиц канифоли, система становится гетерогенной, образуется коллоидная система – золь канифоли. Таким образом, могут быть получены гидрозолы серы, фосфора, мышьяка, многих органических веществ.

### **Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем**

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем обнаруживаются в таких явлениях, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление и седиментационная устойчивость.

**Броуновское движение** – это хаотическое непрерывное движение частиц дисперсной фазы под действием ударов частиц дисперсионной среды, находящихся в молекулярно-тепловом движении.

**Диффузия** – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему. Причиной диффузии, с позиции термодинамики, является стремление системы к максимальной энтропии. Протекает диффузия под влиянием теплового (броуновского) движения. Происходит она за счет перехода частиц из зоны большей концентрации в сторону участка с меньшей концентрацией. Диффузия прекращается, когда концентрация частиц станет одинаковой по всему объему раствора. Следовательно, одинаковым будет и химический потенциал в разных точках системы.

**Осмозом** называется односторонняя диффузия дисперсионной среды. Осмос можно наблюдать тогда, когда раствор или золь отделены от чистой дисперсионной среды или растворителя (или раствора и золя другой концентрации) полупроницаемой мембраной, пропускающей молекулы растворителя или среды. Вследствие различия концентраций по обе стороны мембраны в отделенных друг от друга частях системы существует неравенство химических потенциалов, из-за чего возникает в растворе или золе избыточное по сравнению с другой частью системы давление. Разность давлений называется осмотическим давлением.

Коллоидные растворы имеют низкое осмотическое давление. Это связано с тем, что в коллоидном растворе при одинаковой концентрации с истинным раствором, масса содержится в намного меньшем числе частиц коллоида.

**Седиментация** – это процесс оседания частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием силы тяжести. На частицы дисперсионной фазы в дисперсионной среде действуют сила тяжести и сила трения.

При осаждении частиц создается градиент концентрации, который является движущей силой диффузии частиц в направлении обратном седиментации. При равенстве диффузионного и седиментационного потоков устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие, которое характеризует термодинамическую устойчивость системы.

### **Оптические свойства и методы исследования дисперсных систем**

Особые оптические свойства коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через коллоидный раствор сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. В грубодисперсных системах в основном наблюдается отражение света от поверхности частиц. В коллоидных растворах размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет рассеяние света за счёт дифракции световых волн.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде опалесценции – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт дифракции. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – эффект Фарадея-Гиндаля: при пропускании пучка света через коллоидный раствор в направлении, перпендикулярном лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

#### **Электрокинетические свойства дисперсных систем**

При воздействии постоянного электрического тока на дисперсную систему можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды относительно друг друга. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется **электрофорезом**. Движение дисперсионной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы называется **электроосмосом**. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название **электрокинетических явлений**.

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. **Потенциал седиментации** (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). **Потенциал протекания** (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (например, при продавливании электролита через пористое тело).

**Причина электрокинетических явлений – наличие двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.**

Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем; в представлении Гельмгольца двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС  $\varphi$  в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности  $r$  (рис. 26). Позднее Гуи предложил другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС  $\varphi$  с увеличением расстояния  $r$  в этом случае происходит нелинейно.

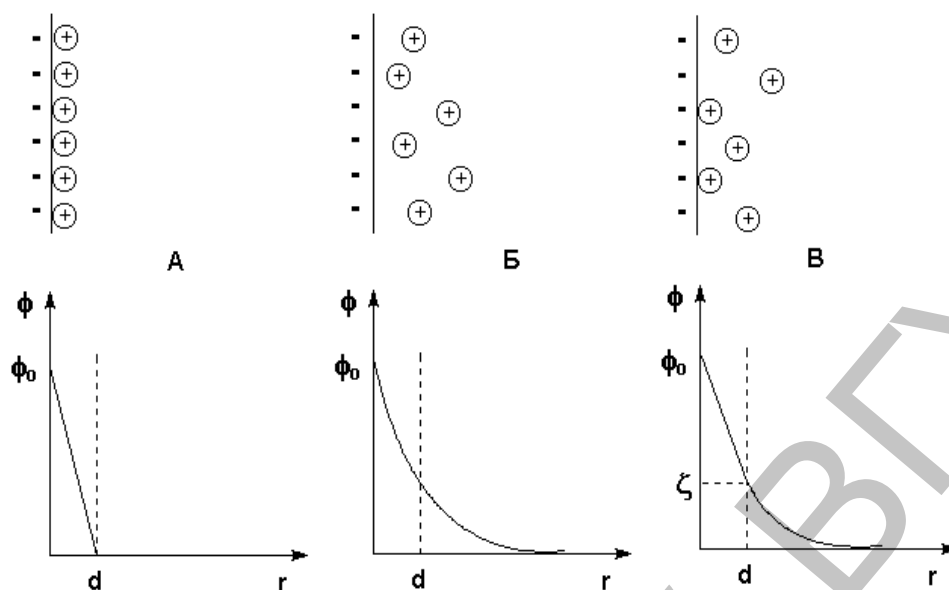


Рис. 26 Структура ДЭС: а) – по Гельмгольцу, б) – по Гуи, в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. *слой Гельмгольца* (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют **электрокинетическим потенциалом**. Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и называют, поэтому, **дзета-потенциалом**. **Поскольку  $\zeta$ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.**

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля  $E$  и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды  $\varepsilon$  и обратно пропорциональны вязкости среды  $\eta$ . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе  $U$  связана с величиной  $\zeta$ -потенциала уравнением Гельмгольца-Смолуховского ( $K$  – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц  $K = 6$ ):

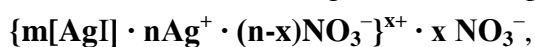
$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\varepsilon \cdot E}$$

Рассмотрим образование ДЭС коллоидной частицы  $AgI$  при взаимодействии разбавленных водных растворов иодида калия и нитрата серебра, взятого в избытке. Избыток одного из компонентов действует как стабилизатор коллоидного раствора.

Отдельная частица дисперсной фазы коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой называется **мицеллой**. Коллоидная частица золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра (**агрегат**), который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов серебра или иодид-ионов. Если реакция про-

водится в избытке нитрата серебра, то ядро будет адсорбировать ионы серебра. В результате этого микрокристалл приобретает положительный заряд. Ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются **потенциалопределяющими ионами (ПОИ)**, а сам заряженный кристалл (агрегат+ПОИ) – **ядром мицеллы**. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – **противоионы**; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. **адсорбционный слой противоионов**. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов называют **гранулой**. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют **диффузный слой противоионов**; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции (рис. 27).

Состав мицеллы золя иодида серебра, полученного при избытке нитрата серебра, схематично можно изобразить в виде формулы:



где  $m$  – число молекул труднорастворимого вещества;

$n$  – число потенциалопределяющих ионов (число противоионов тоже  $n$ );

$(n-x)$  – число противоионов в адсорбционном слое;

$x$  – число противоионов в диффузном слое коллоидной частицы.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия может быть изображена следующим образом:

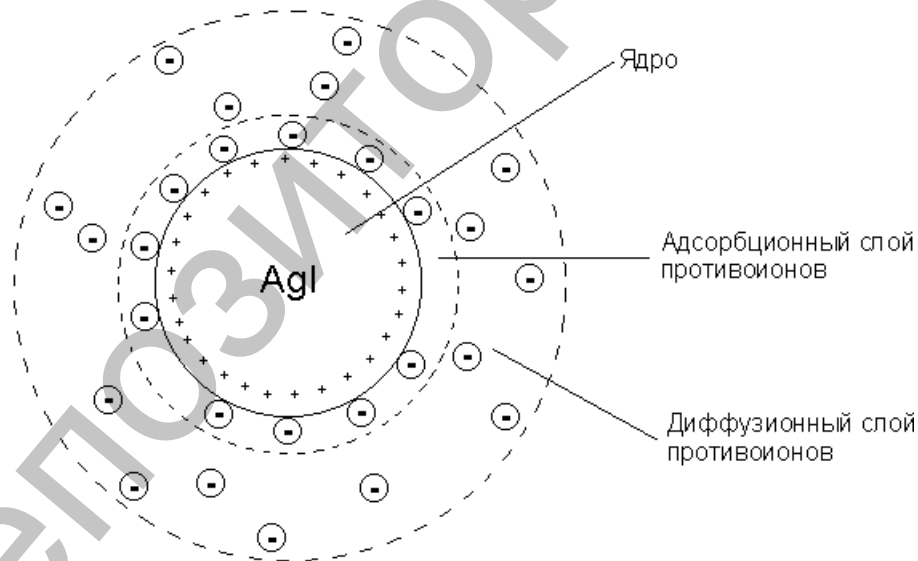
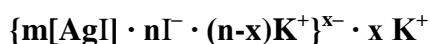


Рис. 27 Структура коллоидной мицеллы

#### Принципы построения мицелл

- Агрегат мицеллы должен быть нерастворимым соединением.
- Потенциалопределяющими ионами могут быть ионы, входящие в дисперсную фазу, изоморфные им ионы, органические ионы с высокой адсорбционной способностью.
- Противоионы образуют с потенциалопределяющим ионом растворимое соединение.



- Мицелла в целом электронейтральна.

### Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

**Устойчивость дисперсных систем** – это способность дисперсной фазы сохранять во времени состояние равномерного распределения частиц во всем объеме дисперсионной среды.

Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются, поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты). Тем не менее, золям присуща способность сохранять степень дисперсности. В дисперсных системах различают **седиментационную (кинетическую)** и **агрегативную устойчивость**.

**Седиментационная устойчивость** – это устойчивость к оседанию дисперсной фазы под действием силы тяжести. Факторами этой устойчивости являются: размер частиц, способность их участвовать в броуновском движении и вязкость дисперсионной среды.

**Агрегативная устойчивость** – это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации, т.е. объединению частиц в более крупные агрегаты (способность сохранять неизменными свои размеры). Агрегативную устойчивость обеспечивают два основных фактора:

1. **электростатический фактор защиты** – определяется величиной  $\zeta$ -потенциала, создающего электростатические силы отталкивания;

2. **адсорбционно-сольватный барьер защиты** – определяется наличием на поверхности противоионов диффузного слоя гидратных оболочек из ориентированных диполей воды. Эти гидратные оболочки обладают большой плотностью, вязкостью и упругостью, что способствует возникновению в тонких жидких пленках, разделяющих две твердые поверхности одноименно заряженных коллоидных частиц, **расклинивающего давления**.

Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости.

**Коагуляция** – это процесс слипания коллоидных частиц из-за потери агрегативной устойчивости с образованием более крупных агрегатов. Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной **скорости коагуляции**, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Коагуляция золь может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для **коагуляции золь электролитами** установлен ряд закономерностей.

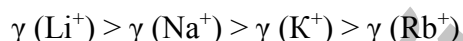
1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая **порогом коагуляции ( $C_{пор.}$ )**. Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$C_{пор.} = \frac{C_{электролит} \cdot V_{электролит}}{V_{золя} + V_{электролит}}$$

Величина обратная порогу коагуляции называется **коагулирующей способностью** ( $\gamma = 1/C_{\text{пор.}}$ ).

2. **Правило Шульце – Гарди (правило значности)**: коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд ( $\gamma = f(z^6)$ ). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:

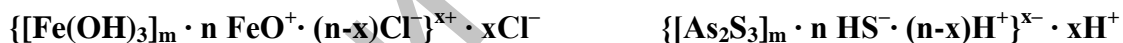


Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионов с одинаковым зарядом, называют **лиотропными рядами**.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (**аддитивное**) действие; обычно имеет место взаимное усиление (**синергизм**), либо ослабление коагулирующего действия (**антагонизм**) ионов.

6. Коагуляция зольей может быть вызвана его взаимодействием с другим зольем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение зольей гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным зольем сульфида мышьяка приводит к их **взаимной коагуляции**:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

7. При добавлении к золью электролита малыми порциями через большие интервалы времени может наблюдаться **явление привыкания**. Данное явление характеризуется повышением устойчивости зольей к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления.

8. При добавлении одно- и двухзарядных ионов-коагуляторов к коллоидному раствору происходит постепенное понижение его  $\zeta$ -потенциала и при его **критическом значении** золь переходит в неустойчивое состояние – коагулирует. Но в случае многозарядных ионов возможен и такой эффект, как **перезарядка частиц**. Дело в том, что добавляемые ионы могут обмениваться с противоионами, замещая их и в диффузном, и в плотном слоях. При этом если многозарядный ион является достаточно маленьким (например,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ), он замещает на поверхности частиц (в плотном слое) неэквивалентное по заряду количество прежних ионов (что обозначают как сверхэквивалентную адсорбцию).

Например, вместо одного – двух ионов  $K^+$  может оказаться ион  $Th^{4+}$ . Поэтому при достаточно высокой концентрации таких ионов создаваемый ими заряд в плотном слое может стать больше (по модулю), чем заряд потенциалопределяющих ионов.

Это и означает изменение знака заряда и потенциала. По существу теперь такие ионы становятся потенциалобразующими (вместо прежних ПОИ). И, естественно, вокруг частиц ориентируются иные, нежели раньше, противоионы. Однако при дальнейшем повышении концентрации многозарядных ионов вновь начнет сказываться эффект возрастания ионной силы – с уменьшением (по модулю)  $\xi$ -потенциала и устойчивости частиц. Таким образом, в случае многозарядных ионов наблюдаются две зоны стабильности и две зоны коагуляции, а также происходит чередование состояний электронейтральности и заряженности частиц золя. Такое явление носит название **чередование зон коагуляции**.

Согласно **адсорбционной теории коагуляции** действие электролитов объясняется адсорбцией ионов-коагуляторов на поверхности коллоидных частиц, в результате чего происходит нейтрализация заряда коллоидных частиц.

**Теория коагуляции Дерягина и Ландау, Фервея и Овербека (ДЛФО)** объясняет коагуляцию уменьшением толщины диффузного слоя под влиянием ионов-коагуляторов. При достижении пороговой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается, расклинивающее давление снижается, сильнее начинают действовать силы межмолекулярного притяжения. Следствием этих процессов является потеря агрегативной, а затем и кинетической устойчивости.

Состояние коллоидных частиц, при котором их  $\zeta$ -потенциал равен 0 и гранулы не передвигаются в электрическом поле называется **изоэлектрическим состоянием**. Схема строения мицеллы  $AgI$  в изоэлектрическом состоянии:



**Коллоидная защита** – это повышенная агрегативная устойчивость лиофобных зольей при добавлении некоторых веществ (высокомолекулярных соединений – белков, полисахаридов; коллоидных растворов поверхностно-активных веществ). Например, если к золю гидроксида железа (III) добавить раствор желатина, то его устойчивость повышается. Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Способность защищать золи количественно характеризуется **защитным числом**. Защитное число – это количество миллиграмм сухого ВМС, которое защищает 10 мл золя от коагуляции его одним мл 10% раствора хлорида натрия.

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной **старения зольей** – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения зольей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

### Связнодисперсные системы

Коллоидные системы, утратившие текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называются гелями (от латинского *gelate* – замерзать) или студнями, а процесс структурообразования – гелеобразованием (желатинированием) или студнеобразованием. Гель – это связнодисперсная система, которая содержит сплошную пространственную сетку, образованную частицами дисперсной фазы (обладает ме-

ханической прочностью и придает системе свойства твердого тела), в свободном пространстве которой находится жидкость (дисперсионная среда).

Термин «студень» чаще всего используют применительно к структурам в растворах ВМС, для которых структурообразование весьма характерно. Структурирование в растворах ВМС происходит в результате возникновения связей между макромолекулами ВМС за счет взаимодействия полярных, либо ионогенных групп. Студни образуются также в процессе ограниченного набухания ВМС и структурирования в растворах зольей. Системы близкие к гелям (**псевдогели**) могут образовывать грубодисперсные суспензии.

Для процесса студнеобразования характерны следующие закономерности:

1. С повышением температуры время образования студня увеличивается.
2. С повышением концентрации скорость застудневания существенно повышается. Для каждой системы при данной температуре существует **определенная (пороговая) концентрация** ниже которой система не образует студень (0,2% агар-агар, 0,5% желатин).

3. Быстрее всего структурирование идет в изоэлектрической точке.

4. Чем больше способность иона к гидратации, тем быстрее в его присутствии в растворе ВМС образуются внутренние структуры.

5. Образованию геля препятствует механическое воздействие. Образовавшийся гель может быть разрушен при перемешивании и вновь превращен в золь. Однако, если на какое-то время золь оставить в покое, он вновь застудневает и превращается в гель. **Тиксотропия** (от греч. «тиксос» – трогать и «тропос» – меняться) – это изотермический процесс, который характеризуется схемой структурирование ↔ деструктурирование ( студень ↔ разжиженный раствор ВМС, золь ↔ гель), происходящий при механическом воздействии.

6. Для систем с коагуляционными структурами характерен синерезис. **Синерезис** – это необратимый процесс старения геля, сопровождающийся самопроизвольным уплотнением структуры с выделением из него дисперсионной среды. Этот процесс термодинамически выгоден и возможен вследствие теплового движения. Синерезису способствуют: низкая температура, большая концентрация полимера в студне и длительный покой в системе. Продукт синерезиса – «синергетический сгусток» обычно сохраняет форму исходного геля, изменяются только его размеры.

По количеству дисперсионной фазы, содержащейся в геле, различают:

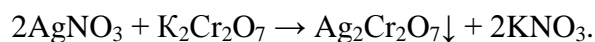
1. **ксерогели** – бедные жидкостью или совершенно сухие гели;
2. **лиогели** – богатые жидкостью студнеобразные системы;
3. **коагели** – студенистые осадки, образующиеся при коагуляции зольей, а также хлопья ВМС при высаливании растворов; содержат до 80% дисперсионной среды, не вполне однородны.

Характерной особенностью **эластичных студней** является способность к набуханию при поглощении некоторых жидкостей, чаще всего тех, в которых эта систем нерастворима. Такие студни способны восстанавливать свои формы после насильственной деформации (желатин, каучук). В отличие от эластичных студней, **неэластичные студни**, впитывают все смачивающие их жидкости, объем их при этом почти не изменяется. Такие студни, потеряв некоторое количество жидкости, становятся хрупкими (силикагель).

Различают также **необратимые** и **обратимые гели**. Обратимые гели в отличие от необратимых гелей не теряют способности к набуханию после высушивания.

Студни являются средой, в которой, как и в жидкостях, протекают различные физические и химические процессы. Студни, содержащие электролиты, обладают хорошей электропроводностью. В них происходит диффузия ионов и молекул. Химиче-

ские реакции в студнях не отличаются от реакций в растворах. Однако, вследствие отсутствия конвекционных токов, реакции в студнях протекают без перемешивания, с небольшой скоростью. Их протекание зависит от растворимости продуктов реакции. Если образуются нерастворимые вещества, то наблюдается периодичность образования осадка (*периодические реакции*). При растворении белка желатины в растворе  $K_2Cr_2O_7$  и последующем охлаждении образуется студень. Лизеганг нанес на такой студень раствор азотнокислого серебра и через некоторое время наблюдал образование в нем колец красно-коричневого цвета (кольца Лизеганга). Красно-коричневые кольца представляют собой осадок  $Ag_2Cr_2O_7$ , который образуется в процессе протекания в студне следующей реакции:



Периодическими реакциями обусловлен слоистый рисунок многих минералов, структура «камней» в почках и желчном пузыре.

### Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы

ВМС – это соединения с большой молярной массой ( $10^4 - 10^6$  г/моль). К ним относятся белки, полисахариды, каучуки, пластмассы и др. Синтетические ВМС получают методами полимеризации и поликонденсации, природные ВМС образуются в процессе биосинтеза в результате реакции поликонденсации.

ВМС могут образовывать как истинные растворы, так и лиофильные коллоидные растворы. Это зависит от молекулярной массы макромолекул, их лиофильности и концентрации. Как и коллоидные растворы, растворы ВМС отличаются медленной диффузией, низким осмотическим давлением, соизмеримой с коллоидными растворами интенсивностью броуновского движения. Их макромолекулы в растворе не способны проходить через полупроницаемые мембраны, задерживаются ультрафильтрами. По оптическим свойствам растворы ВМС также близки к коллоидным растворам. Они обладают повышенной мутностью, в них наблюдается, хотя и менее четко, эффект Фарадея-Тиндаля. Меньшая интенсивность дифракционного светорассеяния в растворах ВМС обусловлена близостью показателей преломления дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной фазы (растворенного полимера).

Однако растворы ВМС имеют ряд специфических особенностей. В отличие от коллоидных систем растворы высокомолекулярных веществ образуются самопроизвольно при контакте полимера с растворителем путем набухания, переходящего в растворение. Растворы ВМС при неизменных внешних условиях могут существовать неограниченно долго без стабилизирующих добавок и являются термодинамически устойчивыми.

**Набухание** – это самопроизвольный процесс поглощения растворителя высокомолекулярными веществами, который сопровождается увеличением объема и массы полимера. Набухание бывает: *неограниченное* (заканчивается растворением ВМС; например, желатин в горячей воде) и *ограниченное* (заканчивается превращением ВМС в студень; например, желатин в холодной воде). Количественно набухание измеряется степенью набухания ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0}$$

где  $m_0$  и  $V_0$  – начальная масса и объем полимера,  $m$  и  $V$  – масса и объем набухшего полимера.

На степень набухания влияют:

1. природа ВМС и растворителя – в соответствии с правилом «подобное растворяется в подобном» полимер набухает в растворителе соответствующем его природе;

2. температура – повышение температуры способствует набуханию ВМС, так как усиливается движение частиц, что приводит к ослаблению межмолекулярных связей;

3. рН среды – минимальное набухание происходит в изоэлектрической точке, так как данное состояние характеризуется наиболее плотной структурой;

4. присутствие ионов электролитов – степень набухания ВМС уменьшается с увеличением способности присутствующих ионов электролита гидратироваться;

5. возраст полимера.

**Высаливание** – это процесс выделения ВМС из раствора в результате практически полной десольватации их макромолекул. В основе механизма высаливания лежит процесс дегидратации ВМС. Провести высаливание можно путем добавления электролитов или веществ, плохо растворяющих ВМС. Концентрация электролита, которая вызывает быстрое осаждение ВМС, называется **порогом высаливания**. Высаливающее действие ионов увеличивается с увеличением их способности гидратироваться. Высаливание является обратимым процессом.

**Коацервация** – это процесс нарушения устойчивости растворов ВМС, сопровождающийся образованием новой жидкой фазы. При коацервации макромолекулы ВМС не осаждаются, как при высаливании, а происходит объединение гидратированных макромолекул в капли все большего размера, вокруг которых образуются общие гидратные оболочки. Процесс заканчивается расслоением системы на два слоя: верхний, представляющий собой концентрированный раствор ВМС, и нижний – разбавленный раствор ВМС.

Среди полимеров есть электролиты и неэлектролиты. **Полиэлектролиты** – это полимеры, содержащие ионогенные группы. По природе образуемых ионов их можно разделить на три группы: **анионоактивные** (содержат группы кислотного характера:  $-\text{COO}^-$ ;  $-\text{OSO}_3^-$ , их поверхность заряжена отрицательно); **катионоактивные** (содержат группы основного типа, например, аминогруппу; к этой группе относятся синтетические ВМС) и **полиамфолиты** (содержат и кислотную и основную группу; например, белки). Значение рН, при котором суммарный заряд макромолекулы полиамфолита становится равным 0, называется **изоэлектрической точкой (ИЭТ)**. ИЭТ можно определить прямым методом (метод электрофореза: в буфере с рН=ИЭТ белок не будет перемещаться в электрическом поле, так как он электронейтрален) или косвенными методами (по степени набухания; по скорости застудневания; по вязкости; по степени коагуляции).

**Денатурация** – это процесс нарушения устойчивости белков, в результате необратимых изменений их свойств при воздействии различных факторов (нагревание, облучение, изменение рН среды и др.).

ВМС являются основным строительным материалом протоплазмы и ядер клеток, играют важную роль в процессах жизнедеятельности, поэтому необходимо знать основные закономерности их поведения, их важнейшие физико-химические свойства.

Большое количество исследований размеров и форм молекул ВМС было выполнено вискозиметрическим методом. Для этого на практике определяют **относительную вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ )**, т. е. отношение вязкости исследуемой жидкости ( $\eta$ ) к вязкости стандартной жидкости ( $\eta_0$ ). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду. Относительную вязкость определяют по времени истечения одинаковых объёмов исследуемой и стандартной жидкости через один и тот же капилляр.

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где  $\eta_0$  и  $\tau_0$  – вязкость и время истечения из капилляра вискозиметра для растворителя;  $\eta$  и  $\tau$  – для раствора ВМС.

Рассчитывают удельную вязкость растворов по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0},$$

где  $\tau$  - время истечения раствора ВМС;  $\tau_0$  - время истечения дистиллированной воды.

Разделив  $\eta_{уд}$  на концентрацию полимера, находят приведённую вязкость.

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Вязкостные свойства линейных макромолекул характеризуются величиной, не зависящей от концентрации – **характеристической вязкостью**  $[\eta]$ . Характеристическая вязкость является пределом приведённой вязкости при концентрации полимера, стремящейся к нулю.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Характеристической вязкостью  $[\eta]$  определяют графическим методом откладывая на графике зависимость  $\eta_{пр} - f(C)$  и экстраполируя прямую на ось ординат (рис. 28).

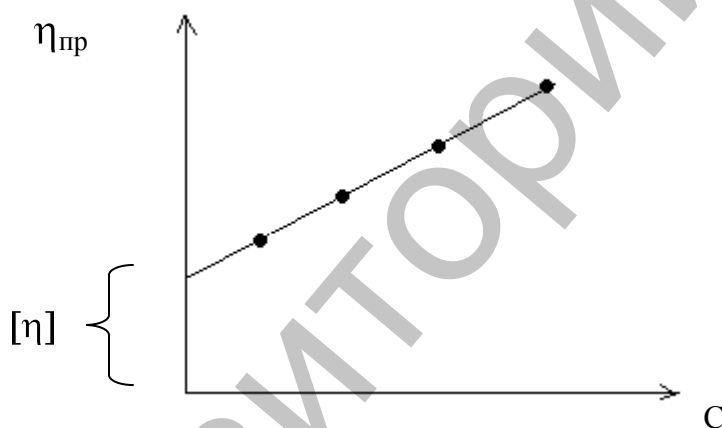


Рис. 28 Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора ВМС

Установлено, что  $[\eta]$  связана с молекулярной массой полимера ( $M$ ) следующим уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где  $K$  - константа отражающая особенности химического строения макромолекул, ее значение зависит от молекулярной массы полимера;  $\alpha$  - константа, зависящая от строения полимера и его взаимодействия с растворителем; характеризует форму макромолекул в растворе и зависит от гибкости цепей.

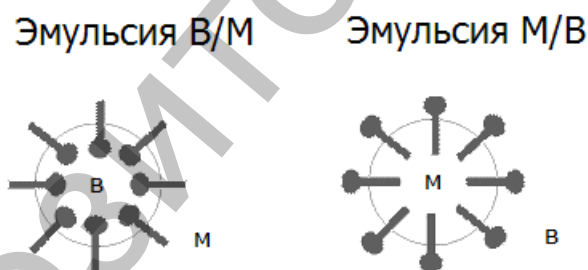
### Эмульсии

**Эмульсии** – это микрогетерогенные системы, состоящие из несмешивающихся жидкостей с размерами частиц дисперсной фазы  $10^{-4} - 10^{-6}$  м. Одна из жидкостей в эмульсии – любая полярная жидкость, её обозначают В (вода); другая – неполярная жидкость, её обозначают М (масло). Эмульсии весьма распространены в природе. К ним относятся, например, молоко, яичный желток, нефть, млечный сок растений. В крови и лимфе жиры находятся в виде эмульсий. Они находят широкое применение в медицине и технике.

В зависимости от полярности фаз различают: **прямые эмульсии**, или **эмульсии первого рода** ( дисперсной средой у этих эмульсий является вода, обозначают их **М/В** ) и **обратные эмульсии** или **эмульсии второго рода** (дисперсной средой у этих эмульсий является масло, обозначают их **В/М**).

Чтобы выявить тип эмульсии применяют несколько методов. Так, в пробу эмульсии вводят водорастворимый краситель, например метиленовый голубой. Если эмульсия типа М/В, то при рассмотрении в микроскоп видны бесцветные шарики (масло) на голубом фоне (вода). Если это эмульсия типа В/М, то на бесцветном фоне (масло) видны голубые шарики (вода). Используют также определение типа эмульсии путем смешения с избытком полярной и неполярной жидкости, а также по смачиванию. Одним из способов определения типа эмульсии является метод измерения электропроводности. Эмульсия типа М/В – проводник электрического тока, так как непрерывной фазой в ней является вода. При наложении разности потенциалов через эмульсию пройдет ток. В эмульсии В/М непрерывная фаза – масло, поэтому ток через такую эмульсию проходить не будет.

Эмульсии получают методами диспергирования (эмульгирования) и конденсации. Эмульсии термодинамически неустойчивы, поэтому в них самопроизвольно происходит расслоение жидкостей – **коалесценция**. Для повышения устойчивости эмульсий вводят специальные стабилизирующие добавки, называемые **эмульгаторами**. В качестве эмульгаторов используют высокомолекулярные соединения или поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют четко выраженные полярную и неполярную группы, а также твердые нерастворимые порошки. Эмульгаторы, в зависимости от их природы, могут стабилизировать эмульсии путем понижения поверхностного натяжения, придания частицам эмульсии одинаковых по знаку электрических зарядов, а также путем образования на поверхности раздела фаз компактной пленки из молекул эмульгатора, обладающей механической прочностью.



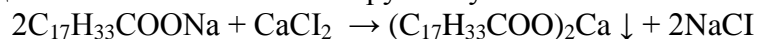
**Рис. 29** Схема расположения молекул эмульгатора

Используемый для повышения устойчивости эмульгатор должен быть родственен дисперсионной среде, то есть устойчивые эмульсии получаются тогда, когда эмульгатор растворяется в дисперсионной среде или смачивается ею (рис. 29). Обычно эмульсии типа М/В стабилизируются гидрофильными эмульгаторами (мыла щелочных металлов, белки, порошки  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), а эмульсии В/М – гидрофобными эмульгаторами (мыла многовалентных металлов, каучук, холестерин, порошки сажи, канифоли и др.). Механизм стабилизации четко виден на примере стабилизации твердыми порошками: крупинки гидрофильного порошка при перемешивании со смесью двух жидкостей попадает на границу их раздела и вследствие того, что они смачиваются водой, практически размещаются в воде. Если порошок гидрофобен, то он смачивается маслом и втягивается в слой масла. Гидрофильные порошки, концентрируясь на межфазной границе, защищают шарики масла от коалесценции. Такие порошки не защищают шарики воды от коалесценции. При столкновении шариков воды их поверхности непосредственно соприкасаются, и происходит коалесценция. Гидрофобные кру-



пинки будут, наоборот, стабилизировать эмульсии типа В/М.

**Обращение фаз эмульсий** – это переход эмульсии одного типа в другой. Для осуществления этого процесса необходимо изменить природу эмульгатора. Например, если к эмульсии М/В, стабилизированной олеатом натрия, прибавить достаточное количество хлорида кальция, то можно получить эмульсию В/М, так как образующийся в результате реакции олеат калия стабилизирует эмульсию В/М.



Для разрушения разбавленных эмульсий, не стабилизированных эмульгаторами, достаточно ввести небольшое количество электролитов для снижения электрокинетического потенциала, которое приводит к коалесценции. Для разрушения стабилизированных эмульсий используют химическое разрушение защитных пленок эмульгатора прибавлением химического реагента; изменение природы эмульгатора; адсорбционное замещение эмульгатора другим веществом (**деэмульгатор**), более поверхностно-активным, но не обладающим способностью образовывать прочные пленки. Используют также термическое разрушение эмульсий, разрушение эмульсий путем механического воздействия (например, центрифугирование) или действием электрического тока.

### Суспензии

**Суспензии** – это дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы с размерами  $10^{-4} - 10^{-6}$  м. Способы получения суспензий такие же, как и золей (диспергирование и конденсация). Суспензии, как и коллоидные растворы, рассеивают и поглощают свет, но в отличие от коллоидных растворов они мутны и в проходящем свете. Электрокинетические свойства суспензий подобны коллоидным растворам. Величина дзета-потенциала частиц суспензии приблизительно такая же, как и у золей. Введение электролитов вызывает коагуляцию частичек суспензии. Суспензии, подобно коллоидам, удается в ряде случаев стабилизировать введением ПАВ или ВМС. Подобно коллоидам, суспензии образуют пространственные структуры. Тиксотропия проявляется у суспензий в большей степени, чем у коллоидов.

**Пасты** – это концентрированные суспензии. В пастах не менее 25% твердых частиц, но может быть и 75-80%.

Суспензии и пасты находят широкое применение в медицине, стоматологии, косметике, технике.

### Пены

**Пены** – это высококонцентрированные гетерогенные системы, у которых дисперсная фаза – газ, а дисперсионная среда – жидкая или твердая, расположенная в виде тонкой пленки между пузырьками газа. Как и все системы, которые имеют избыток поверхностной энергии, пены термодинамически неустойчивы. Для повешения устойчивости пен используют вещества стабилизаторы (**пенообразователи**), уменьшающие поверхностную энергию (сапонин, фенол, мыла, белки и др.).

Отношения начального объема пены к объему пенообразователя, израсходованного на образование этой пены, называется **кратностью пены**. Кратность пены увеличивается с увеличением концентрации пенообразователя.

Все пены со временем разрушаются. Время существования пузырька пены называется **жизнью пены**. Устойчивость пен измеряется по времени жизни пузырька пены или по времени разрушения пены в цилиндре. Для измерения устойчивости пены можно взять проволочное кольцо, погрузить его в раствор и посмотреть, сколько времени держится пленка. Устойчивость зависит от природы пенообразователя, его concentra-

ции и вязкости жидкости. Время жизни пен уменьшается с повышением температуры, так как увеличивается десорбция пенообразователя и уменьшается вязкость раствора.

Для образования пены жидкость взбалтывают или энергично перемешивают в сосуде. Для образования пены применяют также *барботаж*, при котором газ пропускают в жидкость через перфорированную трубу или перегородку. Этот способ, в частности, используется при пенной флотации. Пену можно получить также конденсационным методом. В результате химической реакции в жидкости образуется газовая фаза.

Мыльная пленка в пене состоит из двух мономолекулярных слоев мыла, между которыми заключен полимолекулярный слой воды. Пенообразователь затрудняет слияние молекул жидкости и обуславливает высокую поверхностную вязкость, упругость и прочность пленки.

Пены имеют большое практическое значение, в частности, для отделения пустой породы от ценной методом *пенной флотации*. При пенной флотации раздробленную руду перемешивают с водой в присутствии пенообразователя. В воду добавляют флотореагент, который адсорбируется на поверхности ценной породы, придавая им гидрофобность. Гидрофобные частицы прилипают к газовым пузырькам, собираясь в слое флотореагента, который окружает пузырьки воздуха, образуящиеся при подаче его под давлением через перфорированные трубы в нижней зоне аппарата. Газовые пузырьки со значительной скоростью поднимаются вверх, унося с собой частички ценной породы.

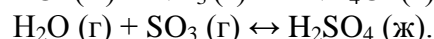
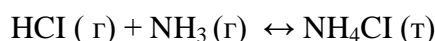
Противопожарные пены эффективно используют в борьбе против пожаров. Действие моющих средств в значительной мере связано с образование пены. Пенообразователи используют в пищевой промышленности для изготовления кремов, взбитых сливок, молочных коктейлей. Широкое применение получили твердые пены (пеностекло, пенобетон, пенопласт). Все они характеризуются малой объемной массой, высокими звуко- и теплоизолирующими свойствами.

Образование пен вредно сказывается на протекании ряда процессов. Чтобы исключить образование пены, применяют специальные вещества – *пеногасители*, которые разрушают ее. Пеногасители или вступают в реакцию со стабилизаторами (пенообразователями) и разрушают их, или вытесняют стабилизаторы с поверхности раздела фаз, резко уменьшая устойчивость пен.

### Аэрозоли

**Аэрозоли** – это дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсной фазой – твердые или жидкие частицы с размерами  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  м. По агрегатному состоянию дисперсной фазы аэрозоли классифицируют на: системы т/г (дымы, пыли) и системы ж/г (туманы).

Аэрозоли могут быть получены методами конденсации и диспергирования (измельчение твердых частиц или распыление жидкости). Аэрозоль может быть получен охлаждением при быстром расширении пара высокой концентрации (конденсационный метод). Методом конденсации также можно получить аэрозоль в результате протекания химической реакции:



Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей подчиняются тем же закономерностям, что и лиозолей. Однако, броуновское движение, диффузия и седиментация частиц аэрозоля происходят быстрее, чем у лиозолей, так как плотность и вязкость дисперсионной среды очень малы. В аэрозолях наблюдается конус Фарадея-Тиндаля, но интенсивность светорассеяния у них больше, чем у лиозолей. У частиц дисперсной фазы аэрозолей отсутствует двойной электрический слой. Но частицы дисперсионной фа-

зы аэрозолей часто имеют электрический заряд, возникающий в результате трения или адсорбции ионов газов, которые образуются под действием различного рода излучений.

Седиментационная устойчивость аэрозолей обеспечивается высокой интенсивностью броуновского движения частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость их меньше, чем у коллоидных растворов. Аэрозоли, как правило, кинетически и агрегативно неустойчивые системы. Их длительное существование связано с их высокой дисперсностью и малой концентрацией.

Аэрозоли имеют большое практическое значение. В виде аэрозолей применяют средства защиты растений от болезней и вредителей (инсекцитиды), различные медицинские и косметические препараты.

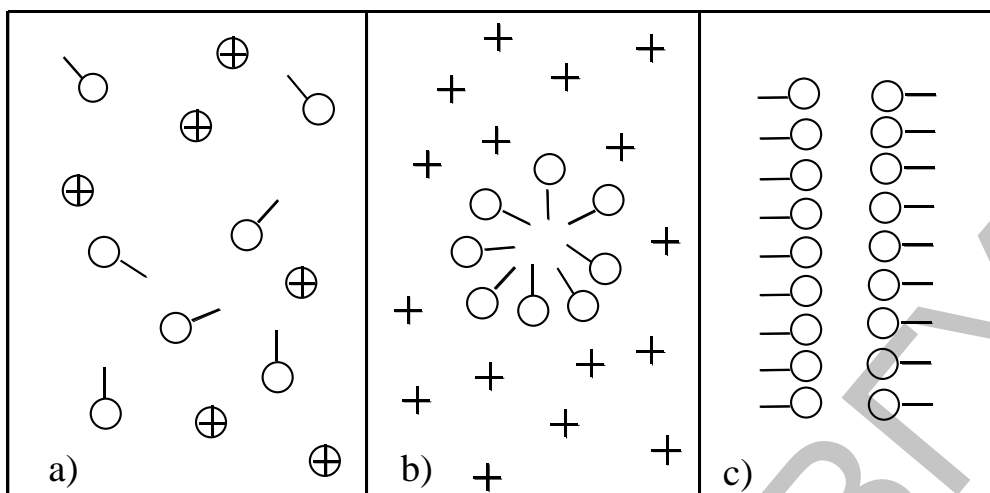
В некоторых случаях аэрозоли играют отрицательную роль. Вредные пылевидные выбросы промышленных предприятий, автотранспорта вызывают различные заболевания людей, ингибируют процесс фотосинтеза у растений и, в конечном итоге, ухудшают состояние окружающей среды. Борьба с вредными аэрозолями предусматривает, прежде всего, устранение причин, которые их порождают. Для этого на предприятиях устанавливаются различные системы фильтров, пыле и газоулавливающие системы. Аэрозоли также можно разрушать путем взаимной коагуляции, с помощью ультразвука и токов высокой частоты.

### **Коллоидные (мицеллярные) ПАВ**

**Коллоидные ПАВ (полуколлоиды)** – это вещества, способные в одном и том же растворе в зависимости от условий образовывать истинный и коллоидный раствор (мыла, алкалоиды, некоторые красители). К полуколлоидам относятся водные мыла или других моющих средств, а так же некоторых красителей, алкалоидов и растительных и дубильных веществ. В зависимости от концентрации растворов полуколлоиды могут находиться либо в молекулярном или ионном, либо в мицеллярном состоянии, то есть, полуколлоиды - системы в которых вещество дисперсной фазы находится в динамическом равновесии:

**молекулярный раствор ↔ коллоидная система ↔ гель**

В разбавленных растворах мыла диссоциируют на ионы металлов и радикалы  $\text{RCOO}^-$ . При увеличении концентрации радикалы  $\text{RCOO}^-$  сближаются своими неполярными группами, образуя сферические или пластинчатые образования, вблизи которых распределяются ионы металлов, создающие противоположный слой. В результате образуется мицеллярная система, по своим основным свойствам идентичная с коллоидной системой. При разбавлении эти мицеллы разрушаются до первоначальных молекул или ионов, образуя истинный раствор.



**Рис. 30** Образование мицелл коллоидного ПАВ: а) отдельные ионы или молекулы; б) сферическая мицелла; в) пластинчатая мицелла

Минимальная концентрация коллоидного ПАВ, при которой происходит образование мицелл, называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.

Самопроизвольный переход нерастворимых и малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ называется **солюбилизацией**. Механизм солюбилизации заключается в растворении неполярных веществ путем внедрения их в гидрофобную часть мицелл коллоидных ПАВ. Это явление используют для получения водорастворимых препаратов из нерастворимых в воде веществ: камфоры, витаминов А, Е и др. Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно.

Огромна гигиеническая (моющая) и антисептическая роль коллоидных ПАВ. Коллоидные ПАВ применяют в качестве стабилизаторов при получении суспензий и эмульсий. Мицеллы коллоидных ПАВ рассматриваются как модели биологических мембран. Мицеллы солей желчных кислот играют важную роль в транспорте липидов. Они солюбилизируют в организме холестерин.

### Примеры решения типовых задач

#### Пример 1

Определите молекулярную массу  $M$  синтетического каучука, если известно, что характеристическая вязкость его раствора в хлороформе  $[\eta] = 0,0215$ , константы уравнения Марка-Хаувинка-Куна  $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$  и  $\alpha = 0,59$ .

#### Решение:

Для нахождения  $M$  используем уравнение Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta]_{\infty} = KM^{\alpha},$$

где вязкость раствора полимера является характеристической, т.е.

$$[\eta]_{\infty} = \lim_{C \rightarrow 0} \left[ \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \frac{1}{C} \right] = 0,0215 \text{ м}^3 / \text{кг},$$

где  $\eta$  – вязкость раствора;  $\eta_0$  – вязкость чистого растворителя – хлороформа;  $C$  – кон-

центрация раствора, кг/м<sup>3</sup>.

Перед тем как приступить к решению задачи, проводим логарифмирование уравнения Марка-Хаувинка-Куна:

$$\lg \bar{\eta} = \lg K + \alpha \lg M.$$

Выражаем  $\lg M$  и подставляем данные задачи:

$$\lg M = \frac{\lg \bar{\eta} - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0,0215 - \lg 1,85 \cdot 10^{-5}}{0,56} = 5,4771.$$

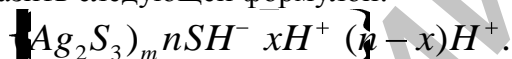
Следовательно,  $M \approx 300\,000$ .

### Пример 2

Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, получаемого по реакции  $2\text{HAsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  при небольшом избытке  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### Решение:

Потенциалопределяющими ионами в данном случае могут быть ионы  $\text{SH}^-$ , так как в состав агрегата входят ионы серы. В состав адсорбционного слоя могут входить ионы  $\text{H}^+$ . Ионы  $\text{H}^+$  образуют диффузный слой. Таким образом, схематическое строение мицеллы золя можно выразить следующей формулой:



Частица имеет отрицательный заряд – следовательно, электрофоретическое движение направлено к аноду.

### Пример 3

Золь иодида серебра, получают по реакции:  $\text{KI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$  при некотором избытке раствора  $\text{KI}$ . Полученный золь коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

#### Решение:

Строение мицеллы таково:  $\left[ \text{AgI} \right]_m \cdot n \text{I}^- \cdot x \text{K}^+ \cdot (n - x) \text{K}^+$ . Ионами, образующими диффузный слой, т.е. противоионами, являются ионы  $\text{K}^+$ . Следовательно, при сравнении коагулирующего действия необходимо сравнивать заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона  $\text{Ca}^{2+}$  выше заряда  $\text{K}^+$ , то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие ацетата кальция сильнее.

### Задачи для самостоятельного решения

**3 VI–1.** Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

**3 VI–2.** Для получения золя  $\text{AgCl}$  смешали  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  0,02н раствора  $\text{KCl}$  и  $100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  0,05н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Написать формулу мицеллы этого золя и указать направление движения частиц при электрофорезе.

**3 VI–3.** Золь  $\text{Al}(\text{OH})_3$  получен смешением равных объемов растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

**3 VI–4.** Золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получен методом гидролиза  $\text{FeCl}_3$ . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является раствор оксихлорида железа.

**3 VI–5.** Написать формулу мицеллы  $\text{AgI}$ , если в качестве стабилизатора взят нитрат серебра. Каков знак заряда коллоидных частиц?

**3 VI-6.** Гидрозо́ль сернистой ртути получен пропусканием  $H_2S$  через водный раствор оксида ртути. Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором является  $H_2S$ . Каков знак заряда коллоидных частиц?

**3 VI-7.** Заряд частицы гидрозоля  $SiO_2$  возникает в результате диссоциации кремниевой кислоты, образующейся на поверхности коллоидных частиц при взаимодействии поверхностных молекул  $SiO_2$  с  $H_2O$ . Написать формулу мицеллы золя.

**3 VI-8.** Зо́ль  $As_2S_3$  получен пропусканием через разбавленный водный раствор оксида мышьяка (III), стабилизатором золя является  $H_2S$ . Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы. Каков знак заряда коллоидных частиц?

**3 VI-9.** Зо́ль  $Cd(OH)_2$  получен смешением равных объемов растворов  $CdCl_2$  и  $NaOH$ . Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

**3 VI-10.** Зо́ль  $AgI$  получен при добавлении 8 мл водного раствора  $KI$  концентрацией 0,05 моль/л к 10 мл водного раствора  $AgNO_3$  концентрацией 0,02 моль/л. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Каков знак заряда коллоидных частиц?

**3 VI – (11-36).** При достаточно медленном введении вещества **В** в разбавленный раствор вещества **А** возможно образование гидрозоля вещества **С**. Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Какое из рекомендованных веществ является наиболее экономичным коагулятором этого золя?

Задача	А	В	С	Коагулятор
<b>3 VI-11</b>	$NaCl$	$KH_2SbO_4$	$NaH_2SbO_4$	$NHCl$ ; $K_2SO_4$ ; $FeCl_3$
<b>3 VI-12</b>	$NaI$	$AgNO_3$	$AgI$	$NaF$ ; $Ca(NO_3)_2$ ; $K_2SO_4$
<b>3 VI-13</b>	$MgCl_2$	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$KCl$ ; $Zn(CH_3COO)_2$ ; $AlCl_3$
<b>3 VI-14</b>	$NH_4CNS$	$AgNO_3$	$AgCNS$	$KNO_3$ ; $CH_3COONa$ ; $Na_2SO_4$
<b>3 VI-15</b>	$CaCl_2$	$H_2SO_4$	$CaSO_4$	$ZnCl_2$ ; $AlCl_3$ ; $CH_3COONa$
<b>3 VI-16</b>	$BaCl_2$	$CaSO_4$	$BaSO_4$	$NH_4Cl$ ; $AlCl_3$ ; $Zn(CH_3COO)_2$
<b>3 VI-17</b>	$BaCl_2$	$NH_4OH$	$Ba(OH)_2$	$Na_2SO_4$ ; $ZnCl_2$ ; $KNO_3$
<b>3 VI-18</b>	$(NH_4)_2S$	$AgNO_3$	$Ag_2S$	$Ba(NO_3)_2$ ; $CH_3COOK$ ; $Na_2SO_4$
<b>3 VI-19</b>	$AlCl_3$	$NaOH$	$Al(OH)_3$	$Na_2SO_4$ ; $KNO_3$ ; $CaCl_2$
<b>3 VI-20</b>	$CrCl_3$	$NH_4OH$	$Cr(OH)_3$	$Na_2SO_4$ ; $KCl$ ; $BaCl_2$
<b>3 VI-21</b>	$ZnCl_2$	$NaOH$	$Zn(OH)_2$	$CH_3COONa$ ; $K_2SO_4$ ; $SrCl_2$
<b>3 VI-22</b>	$ZnCl_2$	$(NH_4)_2S$	$ZnS$	$(NH_4)_2SO_4$ ; $NaCl$ ; $Ca(NO_3)_2$
<b>3 VI-23</b>	$MgCl_2$	$(NH_4)_2S$	$MgS$	$BaBr_2$ ; $K_2SO_4$ ; $NaCl$
<b>3 VI-24</b>	$FeCl_3$	$NaOH$	$Fe(OH)_3$	$Na_2SO_4$ ; $KNO_3$ ; $MgCl_2$
<b>3 VI-25</b>	$K_2SO_4$	$Ba(CH_3COO)_2$	$BaSO_4$	$NH_4Cl$ ; $AlCl_3$ ; $Zn(CH_3COO)_2$
<b>3 VI-26</b>	$CoCl_2$	$(NH_4)_2S$	$CoS$	$NaCl$ ; $K_2SO_4$ ; $CaCl_2$
<b>3 VI-27</b>	$NiCl_2$	$(NH_4)_2S$	$NiS$	$NH_4Cl$ ; $Na_2SO_4$ ; $SrCl_2$
<b>3 VI-28</b>	$SnCl_2$	$(NH_4)_2S$	$SnS$	$Na_2SO_4$ ; $Ca(CH_3COO)_2$ ; $KCl$
<b>3 VI-29</b>	$CdCl_2$	$H_2S$	$CdS$	$(NH_4)_2SO_4$ ; $CaBr_2$ ; $NaCl$
<b>3 VI-30</b>	$AgNO_3$	$HCl$	$AgCl$	$Al(NO_3)_3$ ; $NH_4NO_3$ ; $K_2SO_4$
<b>3 VI-31</b>	$AgNO_3$	$KI$	$AgI$	$NaF$ ; $Ca(NO_3)_2$ ; $K_2SO_4$
<b>3 VI-32</b>	$Hg_2(NO_3)_2$	$H_2SO_4$	$HgSO_4$	$KNO_3$ ; $NH_4NO_3$ ; $Zn(CH_3COO)_2$
<b>3 VI-33</b>	$K_2CrO_4$	$AgNO_3$	$Ag_2CrO_4$	$Zn(NO_3)_2$ ; $NH_4NO_3$ ; $CH_3COONa$
<b>3 VI-34</b>	$Hg_2(NO_3)_2$	$KI$	$Hg_2I_2$	$KNO_3$ ; $Zn(NO_3)_2$ ; $CH_3COONa$
<b>3 VI-35</b>	$Pb(NO_3)_2$	$HCl$	$PbCl_2$	$NaNO_3$ ; $ZnCl_2$ ; $CH_3COOK$
<b>3 VI-36</b>	$Pb(NO_3)_2$	$KI$	$PbI_2$	$Ca(OH)_2$ ; $NH_4NO_3$ ; $AlBr_3$

**3 VI – (37-56).** Характеристическая вязкость раствора образца полимера **А** в растворителе **В** при  $T^0C$  равна  $[\eta]$  м<sup>3</sup>/моль. Рассчитайте среднюю молекулярную массу

полимера в данном растворителе. Постоянные уравнения Марка-Хаувинка-Куна принять равными  $k$  (моль/м<sup>3</sup>) и  $\alpha$ .

Задача	А	В	Т	$[\eta]$	$k \cdot 10^6$	$\alpha$
3 VI-37	Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	$1,40 \cdot 10^{-3}$	4,30	0,82
3 VI-38	Натуральный каучук	Толуол	20	$4,41 \cdot 10^{-3}$	5,14	0,67
3 VI-39	Нейлон	Муравьиная кислота	25	$1,12 \cdot 10^{-3}$	15,90	0,72
3 VI-40	Нитроцеллюлоза	Ацетон	25	$6,86 \cdot 10^{-3}$	4,46	0,90
3 VI-41	Перхлорвиниловая смола	Циклогексан	25	$1,16 \cdot 10^{-3}$	6,45	0,67
3 VI-42	Полибутадиен	Толуол	25	$7,40 \cdot 10^{-4}$	2,16	0,64
3 VI-43	Поливинилацетат	Ацетон	50	$1,75 \cdot 10^{-3}$	2,87	0,67
3 VI-44	Поливинилацетат	Бутанол	25	$1,62 \cdot 10^{-1}$	8,04	0,62
3 VI-45	Поливинилацетат	Хлороформ	25	$5,61 \cdot 10^{-3}$	8,77	0,71
3 VI-46	Поливинилацетат	Бензол	25	$2,98 \cdot 10^{-3}$	7,18	0,70
3 VI-47	Поливинилметакрилат	Хлороформ	50	$2,37 \cdot 10^{-3}$	1,41	0,82
3 VI-48	Поливиниловый спирт	Вода	50	$1,11 \cdot 10^{-3}$	6,04	0,67
3 VI-49	Полиизобутилен	Диизобутилен	20	$1,91 \cdot 10^{-3}$	2,99	0,64
3 VI-50	Полиметилметакрилат	Бензол	20	$1,17 \cdot 10^{-2}$	6,79	0,77
3 VI-51	Полистирол	Толуол	20	$2,44 \cdot 10^{-3}$	1,61	0,70
3 VI-52	Полистирол	Тетрахлорметан	20	$1,66 \cdot 10^{-1}$	18,0	1,00
3 VI-53	Полистирол	Бензол	25	$2,12 \cdot 10^{-3}$	2,68	0,62
3 VI-54	Полиформальдегид	Хлороформ	20	$3,84 \cdot 10^{-3}$	24	1,00
3 VI-55	Целлюлоза	Медноаммиачный раствор	25	$6,90 \cdot 10^{-3}$	2,29	0,81
3 VI-56	Этилцеллюлоза	Анилин	25	$2,38 \cdot 10^{-3}$	9,97	0,72

### Вопросы, выносимые на экзамен

**Т VI-1.** Характеристика коллоидно-дисперсных систем. Принципы классификация дисперсных систем. Лиофильные и лиофобные коллоидно-дисперсные системы.

**Т VI-2.** Оптические и молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем. Эффект Фарадея-Гиндала. Броуновское движение. Седиментация и равновесие.

**Т VI-3.** Электрические свойства коллоидных систем. Электрические явления: электрофорез, электроосмос, потенциалы протекания и оседания. Электрокинетический потенциал и влияние на него различных факторов.

**Т VI-4.** Строение коллоидных частиц.

**Т VI-5.** Методы получения коллоидных растворов: диспергирование, конденсация, пептизация.

**Т VI-6.** Общие вопросы устойчивости дисперсных систем. Кинетическая и агрегативная устойчивость систем. Общие представления о современной основе теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО).

**Т VI-7.** Коагуляция лиофобных зелей. Коагуляция под действием электролитами. Порог коагуляции. Критический потенциал. Правило Шульце-Гарди.

**Т VI-8.** Коагуляция смесью электролитов. Явление синергизма и антогонизма. Взаимная коагуляция коллоидных растворов. Коагуляция в системах, стабилизированных высокомолекулярными соединениями (ВМС) и поверхностно активными веществами (ПАВ).

**Т VI-9.** Растворы высокомолекулярных соединений (РВМС). Общая характеристика РВМС. Набухание и растворение ВМС. Ограниченное и неограниченное набухание. Степень и скорость набухания. Влияние различных факторов на набухание. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

**Т VI–10.** Суспензии, их подвижность. Стабилизация суспензий в водных и органических средах. Осаждение, фильтрация суспензий и использование коагулянтов, флокулянтов и ПАВ. Технические суспензии и пасты минеральных и органических веществ.

**Т VI–11.** Эмульсии, их классификация. Обращение фаз эмульсий. Определение типа эмульсий. Разрушение эмульсий. Деэмульгаторы. Эмульсии в природе, технике и химической технологии.

**Т VI–12.** Пены, их стабилизация и разрушение. Кратность и время жизни пен. Пенная флотация.

**Т VI–13.** Студни (гели). Классификация гелей. Теория строения. Методы получения гелей. Набухание гелей. Тиксотропия. Синерезис. Диффузия в студнях. Реакции в студнях.

**Т VI–14.** Аэрозоли: дымы, пыли, туманы. Получение, свойства и способы разрушения аэрозолей. Проблемы защиты атмосферы от загрязнения аэрозолями.

РЕПОЗИТОРИЙ ВГУ



### Общие методические указания к выполнению контрольной работы

Контрольная работа выполняется на двойных сброшюрованных листах “школьного” формата. Первая страница является титульным листом, который оформляется по нижеследующей форме:

#### Образец оформления титульного листа.

Внешние границы листа

<p><b>Контрольная работа по физической и коллоидной химии</b>  <b>Дата сдачи на рецензию: ...</b>  <b>Студент: ... (ФИО)</b>  <b>Группа ...</b>  <b>Специальность ... (шифр специальности)</b>  <b>Студенческий билет: ... (номер билета)</b>  <b>Преподаватель: ... (ФИО преподавателя-рецензента)</b></p>
---

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена. Решения задач и ответы на теоретические вопросы контрольной работы должны быть краткими и четко обоснованны. Для ответов на теоретические вопросы не достаточно материала данного пособия, вам следует воспользоваться литературными источниками, рекомендованными в пособии. При решении задач необходимо приводить весь ход решения и математические преобразования, избирая наиболее рациональный путь решения, графики необходимо строить на миллиметровой бумаге (возможен, компьютерный вариант построения графика). Для замечаний рецензента надо оставлять поля шириной не менее 5 см, писать четко и ясно. Номера и условия задач следует переписывать в том порядке, в котором они указаны в задании. В конце работы следует привести список использованной литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована и подписана студентом. В случае невыполнения настоящих требований контрольная работа не рецензируется и возвращается студенту для ее оформления. Ниже приведен образец оформления рабочей страницы работы:

#### Образец оформления рабочей страницы

Внешние границы страницы

Рабочее поле	Поле рецензента ( не менее 5 см.)
<p><b>Задача № ... (условие задачи)</b>  <b>Решение ... (подробный ход решения)</b></p>	
<p><b>Задача № ...</b>  <b>Решение ....</b></p>	
<p><b>Теоретический вопрос № ... (содержание вопроса)</b>  <b>Ответ на вопрос ... (подробный ответ на вопрос)</b></p>	
<p><b>Теоретический вопрос № ...</b>  <b>Ответ на вопрос ....</b></p>	

Каждый студент выполняет вариант контрольной работы в соответствии с двумя последними цифрами в зачетной книжке. Таблица вариантов контрольных

заданий приведена в данном пособии. Каждый вариант содержит 7 задач и 3 теоретических вопроса. Например, в вашем варианте есть записка 3 II-3. Это означает, что данная задача содержится во втором разделе под номером три. Если задание обозначено как T V-7, это означает, что Вам необходимо ответить на теоретический вопрос из пятого раздела под номером семь.

**Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.**

Выполненная и оформленная контрольная работа сдается на рецензию назначенному кафедрой преподавателю. Срок рецензирования работы – 1 неделя со дня ее сдачи на рецензию.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно с учетом указаний рецензента и выслать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте. При этом следует приводить полные решения исправленных заданий с указанием их номеров и записью условий. Выполненные исправления и дополнения сдаются на повторную рецензию вместе с отрецензированным текстом незачтенной работы.

### Варианты контрольных работ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту
00	3 I-10; 3 I-50; 3 II-10; 3 III-10; 3 IV-10; 3 V-10; 3 VI-10; T II-10; T III-10; T VI-10
01	3 I-1; 3 I-42; 3 II-1; 3 III-1; 3 IV-1; 3 V-1; 3 VI-1; T I-1; T III-1; T V-1
02	3 I-2; 3 I-43; 3 II-2; 3 III-2; 3 IV-2; 3 V-2; 3 VI-2; T I-2; T III-2; T V-2
03	3 I-3; 3 I-44; 3 II-3; 3 III-3; 3 IV-3; 3 V-3; 3 VI-3; T I-3; T III-3; T V-3
04	3 I-4; 3 I-45; 3 II-4; 3 III-4; 3 IV-4; 3 V-4; 3 VI-4; T I-4; T III-4; T V-4
05	3 I-5; 3 I-46; 3 II-5; 3 III-5; 3 IV-5; 3 V-5; 3 VI-5; T I-5; T III-5; T V-5
06	3 I-6; 3 I-47; 3 II-6; 3 III-6; 3 IV-6; 3 V-6; 3 VI-6; T I-6; T III-6; T V-6
07	3 I-7; 3 I-48; 3 II-7; 3 III-7; 3 IV-7; 3 V-7; 3 VI-7; T I-7; T III-7; T VI-1
08	3 I-8; 3 I-49; 3 II-8; 3 III-8; 3 IV-8; 3 V-8; 3 VI-8; T I-8; T III-8; T VI-2
09	3 I-9; 3 I-50; 3 II-9; 3 III-9; 3 IV-9; 3 V-9; 3 VI-9; T I-9; T III-9; T VI-3
10	3 I-10; I-60; 3 II-10; 3 III-10; 3 IV-10; 3 V-10; 3 VI-11; T I-10; T III-10; T VI-4
11	3 I-11; I-51; 3 II-11; 3 III-11; 3 IV-11; 3 V-11; 3 VI-11; T I-11; T III-11; T VI-5
12	3 I-12; I-52; 3 II-12; 3 III-12; 3 IV-12; 3 V-12; 3 VI-12; T I-12; T IV-1; T VI-6
13	3 I-13; I-53; 3 II-13; 3 III-13; 3 IV-13; 3 V-13; 3 VI-13; T I-13; T IV-2; T VI-7
14	3 I-14; I-54; 3 II-14; 3 III-14; 3 IV-14; 3 V-14; 3 VI-14; T I-14; T IV-3; T VI-8
15	3 I-15; I-55; 3 II-15; 3 III-15; 3 IV-15; 3 V-15; 3 VI-15; T I-15; T IV-4; T VI-9
16	3 I-16; I-56; 3 II-16; 3 III-16; 3 IV-16; 3 V-16; 3 VI-16; T I-16; T IV-5; T VI-10
17	3 I-17; I-57; 3 II-17; 3 III-17; 3 IV-17; 3 V-17; 3 VI-17; T I-17; T IV-6; T VI-11
18	3 I-18; I-58; 3 II-18; 3 III-18; 3 IV-18; 3 V-18; 3 VI-18; T II-1; T IV-7; T VI-12
19	3 I-19; I-59; 3 II-19; 3 III-19; 3 IV-19; 3 V-19; 3 VI-19; T II-2; T IV-8; T VI-13
20	3 I-20; I-60; 3 II-20; 3 III-20; 3 IV-20; 3 V-20; 3 VI-20; T II-3; T III-1; T VI-14
21	3 I-21; I-61; 3 II-21; 3 III-21; 3 IV-21; 3 V-21; 3 VI-21; T II-4; T III-2; T V-1
22	3 I-22; I-62; 3 II-22; 3 III-22; 3 IV-22; 3 V-22; 3 VI-22; T II-5; T III-3; T V-2
23	3 I-23; I-63; 3 II-23; 3 III-23; 3 IV-23; 3 V-23; 3 VI-23; T II-6; T III-4; T V-3
24	3 I-24; I-64; 3 II-24; 3 III-24; 3 IV-24; 3 V-24; 3 VI-24; T II-7; T III-5; T V-4
25	3 I-25; I-65; 3 II-25; 3 III-25; 3 IV-25; 3 V-25; 3 VI-25; T II-8; T III-6; T V-5
26	3 I-26; I-66; 3 II-26; 3 III-26; 3 IV-26; 3 V-26; 3 VI-26; T II-9; T III-7; T V-6

27	3 I-27; I-67; 3 II-27; 3 III-27; 3 IV-27; 3 V-28; 3 VI-28; T II-10; T III-8; T VI-1
28	3 I-28; I-68; 3 II-28; 3 III-28; 3 IV-28; 3 V-8; 3 VI-28; T II-11; T III-9; T VI-2
29	3 I-29; I-69; 3 II-29; 3 III-29; 3 IV-29; 3 V-9; 3 VI-29; T II-12; T III-10; T VI-3
30	3 I-30; I-70; 3 II-30; 3 III-30; 3 IV-30; 3 V-10; 3 VI-30; T I-1; T III-11; T VI-4
31	3 I-31; I-71; 3 II-31; 3 III-31; 3 IV-31; 3 V-11; 3 VI-31; T I-2; T IV-1; T VI-5
32	3 I-32; I-72; 3 II-32; 3 III-32; 3 IV-32; 3 V-12; 3 VI-32; T I-3; T IV-2; T VI-6
33	3 I-33; I-43; 3 II-33; 3 III-33; 3 IV-33; 3 V-13; 3 VI-33; T I-4; T IV-3; T VI-7
34	3 I-34; I-44; 3 II-34; 3 III-34; 3 IV-4; 3 V-14; 3 VI-34; T I-5; T IV-4; T VI-8
35	3 I-35; I-45; 3 II-35; 3 III-35; 3 IV-5; 3 V-15; 3 VI-35; T I-6; T IV-5; T VI-9
36	3 I-36; I-46; 3 II-6; 3 III-36; 3 IV-6; 3 V-16; 3 VI-36; T I-7; T IV-6; T VI-10
37	3 I-37; I-47; 3 II-7; 3 III-37; 3 IV-7; 3 V-17; 3 VI-37; T I-8; T IV-7; T VI-11
38	3 I-38; I-48; 3 II-8; 3 III-38; 3 IV-8; 3 V-18; 3 VI-38; T I-9; T IV-8; T VI-12
39	3 I-39; I-49; 3 II-9; 3 III-39; 3 IV-9; 3 V-19; 3 VI-39; T I-10; T III-1; T VI-13
40	3 I-40; I-50; 3 II-10; 3 III-10; 3 IV-10; 3 V-20; 3 VI-40; T I-11; T III-2; T VI-14
41	3 I-41; I-51; 3 II-11; 3 III-1; 3 IV-11; 3 V-21; 3 VI-41; T I-12; T III-3; T V-1
42	3 I-2; I-52; 3 II-12; 3 III-2; 3 IV-12; 3 V-22; 3 VI-42; T I-13; T III-4; T V-2
43	3 I-3; I-53; 3 II-13; 3 III-3; 3 IV-13; 3 V-23; 3 VI-43; T I-14; T III-5; T V-3
44	3 I-4; I-54; 3 II-14; 3 III-4; 3 IV-14; 3 V-24; 3 VI-44; T I-15; T III-6; T V-4
45	3 I-5; I-55; 3 II-15; 3 III-5; 3 IV-15; 3 V-25; 3 VI-45; T I-16; T III-7; T V-5
46	3 I-6; I-56; 3 II-16; 3 III-6; 3 IV-16; 3 V-26; 3 VI-46; T I-17; T III-8; T V-6
47	3 I-7; I-57; 3 II-17; 3 III-7; 3 IV-17; 3 V-27; 3 VI-47; T II-1; T III-9; T VI-1
48	3 I-8; I-58; 3 II-18; 3 III-8; 3 IV-18; 3 V-28; 3 VI-48; T II-2; T III-10; T VI-2
49	3 I-9; I-59; 3 II-19; 3 III-9; 3 IV-19; 3 V-19; 3 VI-49; T II-3; T III-11; T VI-3
50	3 I-10; I-60; 3 II-20; 3 III-10; 3 IV-20; 3 V-20; 3 VI-50; T II-4; T IV-1; T VI-4
51	3 I-11; I-61; 3 II-21; 3 III-11; 3 IV-21; 3 V-1; 3 VI-51; T II-5; T IV-2; T VI-5
52	3 I-12; I-62; 3 II-22; 3 III-12; 3 IV-22; 3 V-2; 3 VI-52; T II-6; T IV-3; T VI-6
53	3 I-13; I-63; 3 II-23; 3 III-13; 3 IV-23; 3 V-3; 3 VI-53; T II-7; T IV-4; T VI-7
54	3 I-14; I-64; 3 II-24; 3 III-14; 3 IV-24; 3 V-4; 3 VI-54; T II-8; T IV-5; T VI-8
55	3 I-15; I-65; 3 II-25; 3 III-15; 3 IV-25; 3 V-5; 3 VI-55; T II-9; T IV-6; T VI-9
56	3 I-16; I-66; 3 II-26; 3 III-16; 3 IV-26; 3 V-6; 3 VI-56; T II-10; T IV-7; T VI-10
57	3 I-17; I-67; 3 II-27; 3 III-17; 3 IV-27; 3 V-7; 3 VI-7; T II-11; T IV-8; T VI-11
58	3 I-18; I-68; 3 II-28; 3 III-18; 3 IV-28; 3 V-8; 3 VI-8; T II-12; T III-1; T VI-12
59	3 I-19; I-69; 3 II-29; 3 III-19; 3 IV-29; 3 V-9; 3 VI-9; T I-1; T III-2; T VI-13
60	3 I-20; I-70; 3 II-30; 3 III-20; 3 IV-30; 3 V-10; 3 VI-10; T I-2; T III-3; T VI-14
61	3 I-21; I-71; 3 II-1; 3 III-21; 3 IV-31; 3 V-11; 3 VI-11; T I-3; T III-4; T V-1
62	3 I-22; I-42; 3 II-2; 3 III-22; 3 IV-32; 3 V-12; 3 VI-12; T I-4; T III-5; T V-2
63	3 I-23; I-43; 3 II-3; 3 III-23; 3 IV-33; 3 V-13; 3 VI-13; T I-5; T III-6; T V-3
64	3 I-24; I-44; 3 II-4; 3 III-24; 3 IV-14; 3 V-14; 3 VI-14; T I-6; T III-7; T V-4
65	3 I-25; I-45; 3 II-5; 3 III-25; 3 IV-15; 3 V-15; 3 VI-15; T I-7; T III-8; T V-5
66	3 I-26; I-46; 3 II-6; 3 III-26; 3 IV-16; 3 V-16; 3 VI-16; T I-8; T III-9; T V-6
67	3 I-27; I-47; 3 II-7; 3 III-27; 3 IV-17; 3 V-17; 3 VI-17; T I-9; T III-10; T VI-1
68	3 I-28; I-48; 3 II-8; 3 III-28; 3 IV-18; 3 V-18; 3 VI-18; T I-10; T III-11; T VI-1
69	3 I-29; I-49; 3 II-9; 3 III-29; 3 IV-19; 3 V-19; 3 VI-19; T I-11; T IV-1; T VI-3
70	3 I-30; I-50; 3 II-10; 3 III-30; 3 IV-20; 3 V-20; 3 VI-20; T I-12; T IV-2; T VI-4
71	3 I-31; I-51; 3 II-11; 3 III-31; 3 IV-1; 3 V-21; 3 VI-21; T I-13; T IV-3; T VI-5
72	3 I-32; I-52; 3 II-12; 3 III-32; 3 IV-2; 3 V-22; 3 VI-22; T I-14; T IV-4; T VI-6
73	3 I-33; I-53; 3 II-13; 3 III-33; 3 IV-3; 3 V-23; 3 VI-23; T I-15; T IV-5; T VI-7
74	3 I-34; I-54; 3 II-14; 3 III-34; 3 IV-4; 3 V-24; 3 VI-24; T I-16; T IV-6; T VI-8

<b>75</b>	3 I-35; I-55; 3 II-15; 3 III-35; 3 IV-5; 3 V-25; 3 VI-25; T I-17; T IV-7; T VI-9
<b>76</b>	3 I-36; I-56; 3 II-16; 3 III-36; 3 IV-6; 3 V-26; 3 VI-26; T II-1; T IV-8; T VI-10
<b>77</b>	3 I-37; I-57; 3 II-17; 3 III-37; 3 IV-7; 3 V-27; 3 VI-27; T II-2; T III-1; T VI-11
<b>78</b>	3 I-38; I-58; 3 II-18; 3 III-38; 3 IV-8; 3 V-28; 3 VI-28; T II-3; T III-2; T VI-12
<b>79</b>	3 I-39; I-59; 3 II-19; 3 III-39; 3 IV-9; 3 V-19; 3 VI-29; T II-4; T III-3; T VI-13
<b>80</b>	3 I-40; I-60; 3 II-20; 3 III-20; 3 IV-10; 3 V-20; 3 VI-30; T II-5; T III-4; T VI-14
<b>81</b>	3 I-1; I-61; 3 II-21; 3 III-1; 3 IV-11; 3 V-1; 3 VI-31; T II-6; T III-5; T V-1
<b>82</b>	3 I-2; I-62; 3 II-22; 3 III-2; 3 IV-12; 3 V-2; 3 VI-32; T II-7; T III-6; T V-2
<b>83</b>	3 I-3; I-63; 3 II-23; 3 III-3; 3 IV-13; 3 V-3; 3 VI-33; T II-8; T III-7; T V-3
<b>84</b>	3 I-4; I-64; 3 II-24; 3 III-4; 3 IV-14; 3 V-4; 3 VI-34; T II-9; T III-8; T V-4
<b>85</b>	3 I-5; I-65; 3 II-25; 3 III-5; 3 IV-15; 3 V-5; 3 VI-35; T II-10; T III-9; T V-5
<b>86</b>	3 I-6; I-66; 3 II-26; 3 III-6; 3 IV-16; 3 V-6; 3 VI-36; T II-11; T III-10; T V-6
<b>87</b>	3 I-7; I-67; 3 II-27; 3 III-7; 3 IV-17; 3 V-7; 3 VI-37; T II-12; T III-11; T VI-1
<b>88</b>	3 I-8; I-68; 3 II-28; 3 III-8; 3 IV-18; 3 V-8; 3 VI-38; T I-1; T IV-1; T VI-2
<b>89</b>	3 I-9; I-69; 3 II-29; 3 III-9; 3 IV-19; 3 V-9; 3 VI-39; T I-2; T IV-2; T VI-3
<b>90</b>	3 I-10; I-70; 3 II-30; 3 III-10; 3 IV-20; 3 V-10; 3 VI-40; T I-3; T IV-3; T VI-4
<b>91</b>	3 I-11; I-71; 3 II-31; 3 III-11; 3 IV-21; 3 V-11; 3 VI-41; T I-4; T IV-4; T VI-5
<b>92</b>	3 I-12; I-42; 3 II-32; 3 III-12; 3 IV-22; 3 V-12; 3 VI-42; T I-5; T IV-5; T VI-6
<b>93</b>	3 I-13; I-43; 3 II-33; 3 III-13; 3 IV-23; 3 V-13; 3 VI-43; T I-6; T IV-6; T VI-7
<b>94</b>	3 I-14; I-44; 3 II-34; 3 III-14; 3 IV-24; 3 V-14; 3 VI-44; T I-7; T IV-7; T VI-8
<b>95</b>	3 I-15; I-45; 3 II-35; 3 III-15; 3 IV-25; 3 V-15; 3 VI-45; T I-8; T IV-8; T VI-9
<b>96</b>	3 I-16; I-46; 3 II-36; 3 III-16; 3 IV-26; 3 V-16; 3 VI-46; T I-9; T III-1; T VI-10
<b>97</b>	3 I-17; I-47; 3 II-37; 3 III-17; 3 IV-27; 3 V-17; 3 VI-47; T I-10; T III-2; T VI-11
<b>98</b>	3 I-18; I-48; 3 II-38; 3 III-18; 3 IV-28; 3 V-18; 3 VI-48; T I-11; T III-3; T VI-12
<b>99</b>	3 I-19; I-49; 3 II-39; 3 III-19; 3 IV-29; 3 V-19; 3 VI-49; T I-12; T III-4; T VI-13

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### Лабораторная работа 1

#### Измерение тепловых эффектов химических процессов

**Цель работы:** ознакомление с тепловыми явлениями в различных процессах, выполнение калориметрических измерений и термодинамических расчётов, связанных с энергетикой химических реакций.

**Приборы и реактивы:**

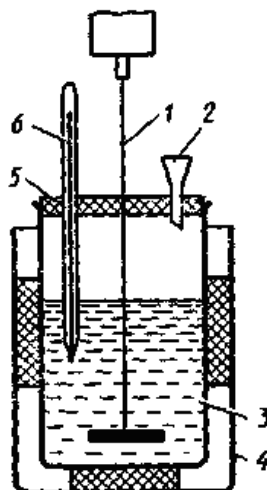
1. Калориметр (в сборке).
2. Мерный цилиндр объёмом 200 мл (1 шт.)
3. Техно-химические весы.
4. Фарфоровая ступка.
5. Безводные соли  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (по 50 гр).
6. Растворы кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  с концентрацией  $C_M = 1$  моль/л по 250 мл
7. Растворы щёлочи  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $C_M = 1$  моль/л по 250 мл.
8. Твёрдый  $\text{KCl}$  (50 г).
9. Дистиллированная вода.

При растворении кристаллических солей в воде происходит два основных процесса: первый - эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решётки; второй - экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя и образованием гидратированных частиц (ионов, молекул). В зависимости от того, какой из двух тепловых процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть положительным и отрицательным.

Тепловой эффект реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по энтальпиям растворения безводной соли и её кристаллогидрата, пользуясь законом Гесса.

Для измерения тепловых эффектов, сопровождающие различные физико-химические процессы, применяются специальные приборы - калориметры, которые представляют собой возможно лучше изолированный от теплообмена с внешней средой сосуд с мешалкой и термометром.

Простейший калориметр изображён на рисунке 31. Калориметрический стакан (3) в котором проводятся различные процессы, помещают в толстостенный наружный сосуд (4). Это необходимо для того, чтобы выделяющаяся или поглощающаяся теплота, не терялась в окружающую среду, а также не поступала из неё. Во избежание потерь теплоты через спинки калориметрического стакана между сосудами располагают прокладку. Сверху калориметр закрывается крышкой (5) из дерева или оргстекла с тремя отверстиями: для воронки (2), мешалки (1) и термометра (6) с ценой деления  $0,1^\circ\text{C}$ . Мешалка может быть ручной или присоединена к электрометру, работающему от сети через автотрансформатор. При необходимости внутренний стакан (3) может быть выполнен также из нержавеющей стали.



**Рис. 31** Калориметрическая установка: 1– мешалка; 2–воронка; 3– калориметрический стакан; 4–наружный сосуд; 5–крышка; 6–термометр

Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q = (\sum_i m_i C_i) \Delta t' + q,$$

где  $q$ - теплообмен калориметра с окружающей средой за период калориметрического опыта.

Если бы исследуемый процесс и выравнивание температуры в калориметре происходили мгновенно, то теплообмен со средой был бы равен нулю ( $q = 0$ ). В реальных условиях протекание процесса и выравнивание температуры требует времени, в течение которого калориметр получает от среды или отдаёт ей некоторое количество теплоты  $q$ . В реальных условиях протекание процесса и выравнивание температуры требует времени, в течение которого калориметр получает от среды или отдаёт ей некоторое количество теплоты  $q$ . Величину  $q$  не вычисляют, но опыт проводят в калориметре так, чтобы на основании полученных данных можно было вычислить изменение температуры  $\Delta t$  (отличное от  $\Delta t'$ ) того же процесса, но протекающего мгновенно без тепловых потерь. Калориметрический опыт следует начинать при условии, если система близка к состоянию теплового равновесия, характеризуемого незначительным температурным ходом (не более 0,04 град/мин). Это условие можно выполнить, установив температуру содержимого калориметра при работающей мешалке на 1—2° ниже температуры воздуха в боксе. При такой разности температур скорость поступления теплоты в калориметр от воздуха становится равной скорости отдачи теплоты за счет испарения воды, находящейся в калориметрическом сосуде, что обеспечивает тепловое равновесие системы. Если в исследуемом процессе наблюдается выделение теплоты, то в начальном периоде температура калориметра должна повышаться. Если в процессе наблюдается поглощение теплоты, то температура калориметра должна понижаться. При постоянной скорости изменения температуры производят 10–12 отсчетов по термометру Бекмана через каждые 30 с. Это – начальный период калориметрического опыта. Затем проводят определение теплового эффекта процесса. Температуру по термометру Бекмана непрерывно продолжают отсчитывать через те же промежутки времени. За счет выделения или поглощения теплоты в процессе происходит резкое изменение темпера-

туры. Это – главный период калориметрического опыта. По завершении главного периода вновь устанавливается равномерный ход температуры. Это – конечный период калориметрического опыта, в течение которого производят еще 12–15 отсчетов по термометру Бекмана. (Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был пропущен, то следует прочеркнуть и записать следующий под своим порядковым номером.)

**Вычисление  $\Delta t$ .** Типичный вид температурной кривой правильно поставленного калориметрического опыта при измерении экзотермического эффекта показан на рис. 32. Величину  $\Delta t$  с учетом теплообмена можно рассчитать аналитическим или графическим способом.

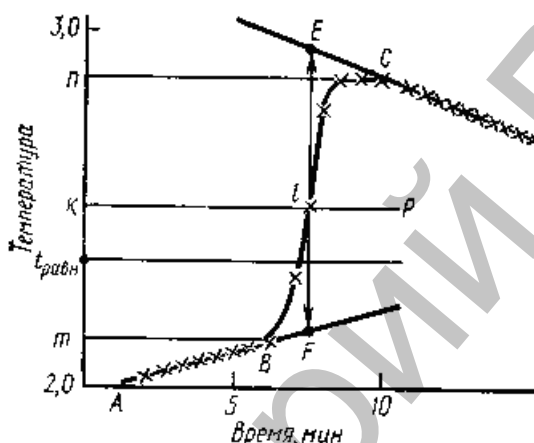


Рис. 32 Температурная кривая для определения величины  $\Delta t$

При графическом определении  $\Delta t$  на миллиметровой бумаге на оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин = 1 см, на оси ординат — температуру, выбор масштаба которой зависит от величины  $\Delta t$ . При  $\Delta t \leq 1^\circ$   $1^\circ = 10$  см;  $\Delta t \geq 1^\circ$   $1^\circ = 5$  см. После того как на график нанесены все экспериментальные точки, получается кривая ABCD. Участок AB называется начальным периодом, BC — главным, CD — конечным. Чтобы определить изменение температуры  $\Delta t$ , не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода, продолжают AB и CD до пересечения с вертикальной прямой EF. Для этого точки m и n, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка mn проводят линию KР. Пересечение этой линии с кривой BC дает точку l, определяющую положение прямой EF. Отрезок EF и будет равен  $\Delta t$ , отрезок mn =  $\Delta t'$ . Чем меньше температурный ход в начальном и конечном периодах, тем меньше потери теплоты за счет теплообмена и тем ближе  $\Delta t$  и  $\Delta t'$ . Если температурный ход содержимого калориметра при работающей мешалке равен нулю, то это состояние соответствует  $t_{\text{равн}}$ . Характер линии BC зависит от условий протекания теплового процесса (например, от размешивания), наклон линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта.

Так как определение поправки на теплообмен с внешней средой всегда связано с некоторой неточностью, то надо выбирать условия, при которых значение  $q$  было мало по сравнению с величиной  $q_p$ . Это достигается, если в ходе опыта отклонения системы от состояния теплового равновесия невелики, что характеризуется соотношением  $m < t_{\text{равн}} < n$ . Указанное условие соблюдается, если температурный ход в начальном и

конечном периодах имеет противоположный знак, а по абсолютной величине ход температуры в начальном периоде должен быть несколько больше, чем в конечном периоде. Чем меньше  $\Delta t$ , тем меньше должен быть ход температуры в начальном и конечном периодах.

### **Часть 1. Определение постоянной калориметра**

Для расчёта теплового эффекта, протекающего в калориметре необходимо знать постоянную калориметра ( $K$ ), т.е. количество теплоты, необходимое для изменения температуры всех частей калориметра на  $1^{\circ}\text{C}$  (кДж/град.)

Постоянную калориметра определяют по известной теплоте растворения хлорида калия. Для этого в фарфоровой ступке тщательно растирают примерно 5-6 г. хлорида калия. В калориметрический стакан наливают 150 мл дистиллированной воды и, непрерывно перемешивая с помощью мешалки, в течение 5 минут наблюдают за изменением температуры воды в калориметре, записывая её через каждую минуту.

На шестой минуте, не измеряя температуру, вносят в калориметрическую ячейку хлорид калия. Начиная с седьмой минуты, делают десять замеров температуры. Постоянную калориметра вычисляют по уравнению

$$K = \frac{q_{\text{KCl}}}{\Delta t}$$

где  $q_{\text{KCl}}$  - удельная теплота растворения хлорида калия, определяемая по формуле

$$q_{\text{KCl}} = \frac{mQ_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}}$$

где  $m$  - масса соли, г;

$Q_{\text{KCl}}$  - молярная теплота растворения (18,828 кДж/моль);

$M_{\text{KCl}}$  - молярная масса хлорида калия;

$\Delta t$  - изменение температуры в процессе растворения (находят графически, см. определение  $\Delta t$ ).

### **Часть 2. Определение теплового эффекта гидратации**

#### **Последовательность выполнения работы**

Взвесить калориметрический стакан, налить в него 150 мл дистиллированной воды.

На технохимических весах отвесить 8 г безводного сульфата меди с точностью до 0,01 г. При взвешивании следует помнить, что безводный сульфат меди гигроскопичен.

Поместить калориметрический стакан с дистиллированной водой в калориметрическую ячейку и дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего выждав предварительно 3-5 минут, записывать показания термометра с точностью  $0,1^{\circ}$  в течение 3 минут с интервалом в одну минуту. Убедившись, что температура практически не меняется, принять её за  $t_{\text{нач}}$ .

Через сухую воронку внести взвешенную на химико-технических весах массу соли и непрерывно, перемешивая мешалкой, измерять температуру через 1 минуту до плавного изменения температуры или её постоянства (обычно 3-4 минут). После этого продолжать измерения через 1 минуту в течение ещё 3 минут. Результаты наблюдений записать в таблицу.

Построить график зависимости изменения температуры от времени на милли-



метровой бумаге [ $t = f(\tau)$ ] и и определить величину  $\Delta t$  (см. вычисление  $\Delta t$  и рис.2).

### Форма отчёта и расчеты

1. Рассчитать количество теплоты, выделяющейся в калориметре, по формуле

$$q = [C_1 m_{ст} + C_2(m_6 + m_c)] \cdot \Delta t,$$

где  $q$  - количество выделившейся теплоты, Дж;

$m$  - масса воды, г;

$m$  - масса соли, г;

$m$  - масса калориметрического стакана, г;

$C_1$  - удельная теплоёмкость стекла [0,753 Дж/(г. град)];

$C_2$  - удельная теплоёмкость раствора [4,184 Дж/(г. град)];

$\Delta t$  - разность температур.

2. Рассчитать тепловой эффект растворения  $\Delta H$  по формуле

$$\Delta H = - \frac{q \cdot M}{m_c \cdot 1000}$$

где  $M$  - молярная масса безводной соли

3. Рассчитать энтальпию гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидратации}}$ , исходя из следующих соображений. Энтальпия растворения безводной соли является суммарной энтальпией гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидратации}}$  и растворения полученного кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{растворения кристаллогидрата}}$ .

$\Delta H_{\text{растворения безводной соли}} = \Delta H_{\text{гидратации безводной соли}} + \Delta H_{\text{растворения кристаллогидрата}}$   
теплота растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$   $\Delta H_{\text{растворения}} = 11,5$  кДж/моль

Согласно закону Гесса:

$\Delta H_{\text{гидратации}} = \Delta H_{\text{растворения безводной соли}} - \Delta H_{\text{растворения кристаллогидрата}}$

4. Написать уравнение реакции гидратации сульфата меди.

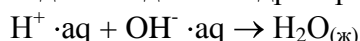
5. Сравнить полученные данные  $\Delta H_{\text{гидратации}}$  с табличными данными, оценить погрешность измерения.

6. Полученные данные записать в таблицу

Масса стакана $m_{ст}, \text{Г}$	Масса воды $m_в, \text{Г}$	Масса соли $m_с, \text{Г}$	$t_{нач},$ $^\circ\text{C}$	$t_{кон},$ $^\circ\text{C}$	$\Delta t$	$q, \text{Дж}$	$\Delta H_{\text{гидратации}}$	
							Дж/ моль	кДж/ моль

### Часть 3. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и расчёт энергии Гиббса реакции

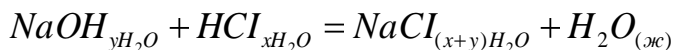
Установлено, что реакция нейтрализации моля любой сильной одноосновной кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) сильными основаниями ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, при 298 К незначительно отклоняющимся от -55,900 (при 291 К - 57,363, при 293 К - 55,938) кДж/моль. Этот тепловой эффект отвечает реакции образования жидкой воды из гидратированных ионов водорода и гидроксила:



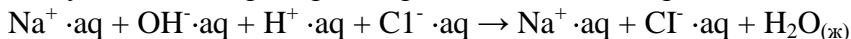
В водном растворе ион водорода - протон - находится в виде гидратированных ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot aq$  или других комплексов. Точное состояние протона в вод-

ном растворе неизвестно.

Уравнение реакции нейтрализации, например раствора соляной кислоты раствором едкого натра можно записать в виде:



или учитывая теорию растворов сильных электролитов:



Как видно, это реакция сводится к приведённой выше реакции образования воды из ионов водорода и гидроксила, поскольку ионы  $\text{Na}^+ \cdot \text{aq}$  и  $\text{Cl}^- \cdot \text{aq}$  остаются в неизменном виде.

Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита с тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{диссоциации}}$ . Эта теплота складывается из эндотермического эффекта диссоциации и экзотермического эффекта гидратации ионов. Сумма последних двух тепловых эффектов - в зависимости от природы электролитов - различается как законом, так и значением. Вследствие этого теплота нейтрализации отличается от теплоты реакции образования воды из ионов (теплота нейтрализации HCN с NaOH равна - 10,290 кДж/моль,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с KOH - 63,850 кДж/моль).

### **Последовательность выполнения работы**

Взвесить калориметрический стакан, налить отмеренные мензуркой 50 мл раствора кислоты (указывает преподаватель) с концентрацией  $C_M = 1$  моль/л и поставить стакан в калориметр.

Дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего выждав предварительно 3-5 минут, записывать показания термометра с точностью  $0,1^0$  в течение 3 минут с интервалом в 1 минуту. Убедившись, что температура практически не меняется, принять её за  $t_{\text{нач}}$ .

Налить в мерный цилиндр (или стакан) такой же объём раствора щёлочи (указывает преподаватель) с концентрацией  $C_M = 1$  моль/л, влить через воронку щёлочь в кислоту и непрерывно, перемешивая мешалкой, измерять температуру через 1 минуту до плавного изменения температуры или её постоянства (обычно 3-4 минут). После этого продолжать измерения через 1 минуту в течение ещё 3 минут. Результаты наблюдений записать в таблицу.

Охладить калориметрический стакан до комнатной температуры и взвесить стакан калориметра с раствором с точностью до 0,1 г.

Построить график зависимости изменения температуры от времени на миллиметровой бумаге [ $t = f(\tau)$ ] и определить величину  $\Delta t$  (см. вычисление  $\Delta t$  и рис.2).

### **Форма отчёта и расчёты**

1. Рассчитать количество теплоты, выделяющейся в калориметре, по формуле

$$q = \Delta t \cdot C_m,$$

где  $C_m$  - теплоёмкость калориметрической системы, которая равна:

$$C_m = C_1 m_1 + C_2 m_2$$

$C_1$  - удельная теплоёмкость стекла, равная 0,753 Дж/(г·град);

$C_2$  - удельная теплоёмкость раствора, которую принимают равной 4,184 Дж/(г·град);

$m_1$  - масса калориметрического стакана (г)

$m_2$  - масса раствора (г).

2. Массу раствора можно определить как разность масс калориметрического

стакана с раствором и массы пустого стакана.

$$m_{\text{раствора}} = m_{\text{стакана с раствором}} - m_{\text{стакана}}$$

или по формуле

$$m_{\text{раствора}} = V_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}} + V_{\text{щ}} \cdot \rho_{\text{щ}}$$

где  $V_{\text{к}}$  - объём кислоты;

$V_{\text{щ}}$  - объём щёлочи;

$\rho_{\text{к}}$  - плотность кислоты;

$\rho_{\text{щ}}$  - плотность щёлочи.

3. Тепловой эффект реакции нейтрализации (Дж/моль) рассчитать по формуле:

$$\Delta H = -K \cdot \frac{q}{n}$$

где  $n$  - число молей, для кислот с концентрацией  $C_{\text{М}} = 1$  моль/л

$$n = \frac{V_{\text{к}}}{1000}$$

$K$  - постоянная прибора

4. Сравнить полученные данные  $\Delta H$  с истинным значением теплоты нейтрализации (56,9 кДж/моль) определить относительную ошибку эксперимента:

$$E_x = \frac{\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{опыт}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

5. Полученные результаты записать в таблицу

Система (кислота + щёлочь)	Масса стакана $m_{\text{ст}}$ , г	Масса раствора после реакции нейтрализации $m_{\text{р-ра}}$ , г	$t_{\text{нач}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кон}}$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta t$	$q$ , Дж	$\Delta H_{\text{нейтр}}$

6. Рассчитать изменение энтропии (при расчёте пользоваться справочными данными термодинамических констант ионов в водных растворах и термодинамических констант веществ)  $\Delta S_T^0$  (Дж/моль·К).

7. Рассчитать энергию Гиббса реакции нейтрализации

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \text{ (кДж / моль)}$$

8. Записать термохимическое уравнение проведённой реакции нейтрализации.

9. Объяснить убыль (а не прирост) энтропии в процессе нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

10. Сделать вывод о соответствии найденной величины  $\Delta G_T^0$  самопроизвольному речению реакции нейтрализации.

### Контрольная работа

Студенты получают от преподавателя образец кислоты объём или концентрация которой неизвестна и определяют тепловой эффект реакции нейтрализации по методике описанной выше.

а) Количество веществ (число молей) кислоты вычисляют по формуле:

$$n = \frac{K \cdot q}{Q}$$

где  $Q = -\Delta H_{\text{нейтрализации}}$

б) Объем или концентрацию кислоты вычисляют по формуле:

$$V_K = n \cdot C_K \cdot 1000; \quad C_K = \frac{V_K}{n \cdot 1000}$$

### **Основной источник погрешности результатов калориметрических опытов.**

Работа производится на установке упрощенного типа, позволяющей при тщательном проведении калориметрических опытов и правильно выбранных условиях (продолжительность опыта не должна превышать 5 мин) получать результаты с погрешностью около  $\pm 1\%$ . Главными факторами, определяющими точность результата, будут погрешности  $\Delta t$ , так как ошибки взвешивания не превышают сотых долей процента. В калориметрической установке температуры измеряют при помощи термометра Бекмана, точность отсчета по которому составляет в данных условиях около  $\pm 0,005^\circ$ , поэтому возможная погрешность в определении  $\Delta t$  составит  $\pm 0,01^\circ$ . Относительная ошибка, вносимая в результат за счет неточности измерения температур, выражается отношением погрешности к  $\Delta t_{\text{оп}}$ . Так, при указанной точности измерений по термометру Бекмана и  $\Delta t$  равной приблизительно  $1^\circ$  погрешность  $\Delta t_{\text{оп}}$  составляет  $\pm 1\%$ , при  $\Delta t = 0,1^\circ$  она равна  $\pm 10\%$ .

### **Перечень теоретических вопросов к защите лабораторной работы**

1. Первый закон термодинамики. Аналитическое выражение первого закона. Частные случаи уравнения первого закона Работа процессов: изобарного, изохорного, изотермического, адиабатического. Стандартные условия в термодинамике.
2. Приложение первого закона термодинамики к химическим процессам (термохимия). Теплота реакции. Понятие о тепловом эффекте. Термохимические и термодинамические обозначения.
3. Закон Гесса и вытекающие из него следствия (привести конкретные примеры).
4. Тепловые эффекты химических реакций при постоянном объеме и при постоянном давлении, связь между ними.
5. Теплоты образования, сгорания, растворения, нейтрализации, фазовых переходов.
6. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа.
7. Основные принципы калориметрических измерений, устройство калориметра, определение постоянной калориметра.

## Лабораторная работа 2

### Изучение скорости разложения пероксида водорода газометрическим методом

Применение перекиси водорода во многих технологических процессах, медицине, биологических системах и других областях основывается на её окислительных свойствах.

Наиболее характерной для перекиси водорода экзотермический распад в кислой среде может быть представлен уравнением:



Реже (только под действием некоторых сильных окислителей)  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет свойства восстановителя согласно уравнению реакции:



Окислительная функция более отчётливо выражена у перекиси водорода в кислой среде, восстановительная - в щелочной среде.

Распад по схеме (1) идёт со значительной скоростью в присутствии веществ, способных окисляться выделяющимся кислородом.

Катализаторами здесь могут быть ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , смешанные катализаторы:  $\text{CuSO}_4 + \text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4$  и многие другие. При соответствующем подборе условий реакция может протекать по первому или близкому к первому порядку. За ходом реакции наблюдают по измерениям объема выделившегося кислорода через различные промежутки времени от начала реакции (газометрический метод). Поскольку все реактивы находятся в водном растворе (одна фаза), эти реакции могут служить примером гомогенной каталитической реакции.

**Цель работы:** определение кинетических параметров реакции, изучение влияния различных катализаторов, температуры на скорость разложения перекиси водорода, зависимости скорости разложения от концентрации катализатора, расчёт энергии активации разложения.

#### **Приборы и реактивы:**

1. Газометр.
2. Стакан термостойкий на 500 - 1000 мл.
3. Термометр на  $50^{\circ}\text{C}$ .
4. Бюретка на 50 или 100 мл.
5. Штатив с кольцом и лапкой.
6. 3% раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
7. Растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  различной концентрации.

#### **Последовательность выполнения работы**

##### **1. Подготовка к работе газометра**

1.1. Наполнить газометр (рис. 33) подкрашенной водой так, чтобы в градуированном цилиндре (2) её уровень находился бы на нулевом делении (т.е. нижний уровень мениска воды и нулевое деление цилиндра должны совпасть и быть на уровне глаза).

1.2. Уравнительный цилиндр (3) при этом должен быть почти пустым. В обоих цилиндрах вода должна остановиться на одинаковом уровне (по закону сообщающихся сосудов). Работу проводят при открытом на атмосферу кране (6).

## 2. Проверка прибора на герметичность

2.1. Для этого плотно вставить пробку (5) в реакционный сосуд (1). Кран (6) закрыть, соединив, таким образом, реакционный сосуд с градуированным цилиндром (2) и опустить уравнильный цилиндр (3) на 15 - 20 см ниже его первоначального положения.

2.2. При опускании уравнильного цилиндра (3) уровень воды в градуированном цилиндре (2) несколько понизится.

2.3. Если через 1-2 минуты дальнейшего понижения не будет, прибор герметичен.

2.4. Если не герметичен, надо выявить причину и устранить её – проверить надежность всех соединений или заменить прибор.

2.5. После проверки герметичности прибора, уравнильный цилиндр (3) поднять в первоначальное положение, отсоединить реакционный сосуд и установить уровень воды в градуированном цилиндре (2) на нулевом делении.

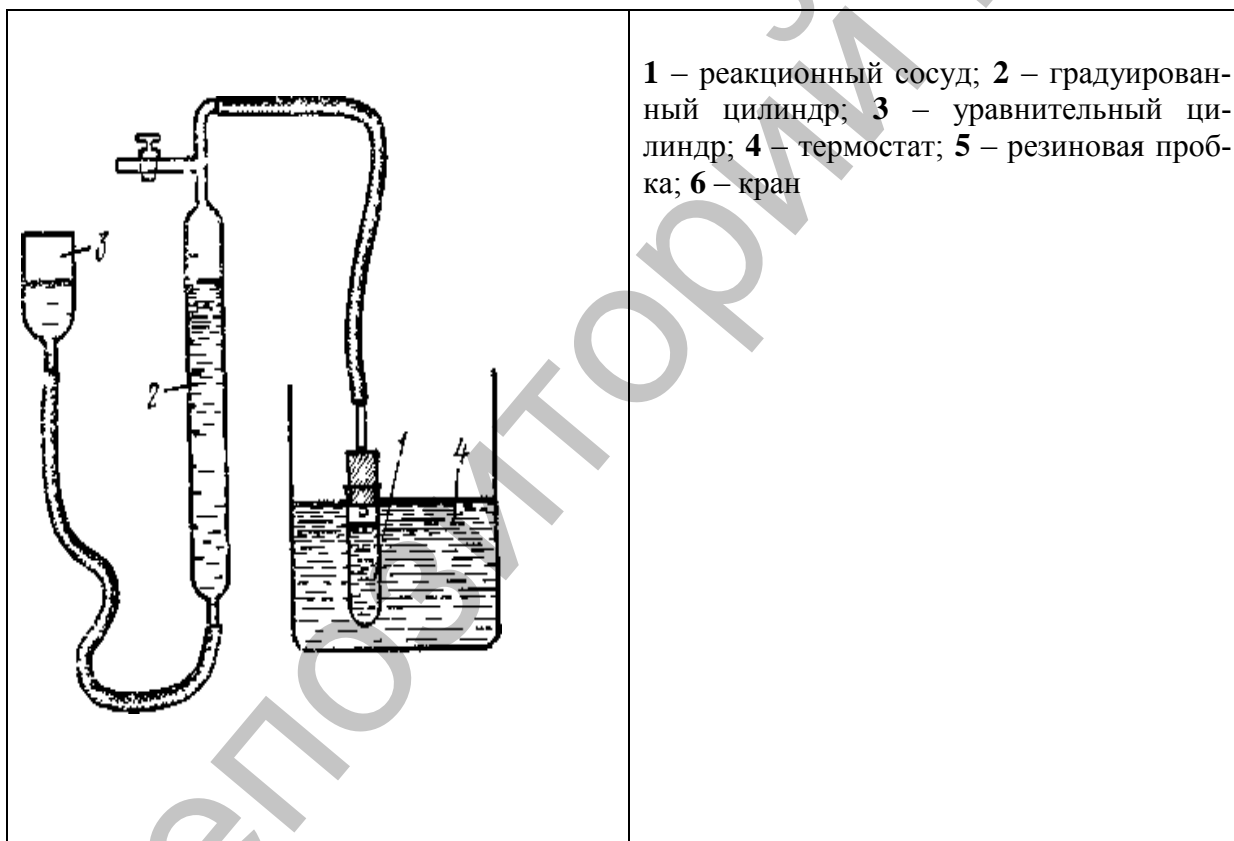


Рис 33. Газометр

## 3. Подготовка необходимых реактивов для опыта

3.1. Приготовить исходные растворы катализаторов определенной концентрации (указывает преподаватель).

3.2. Приготовить раствор перекиси водорода определенной концентрации (указывает преподаватель).

## 4. Ход выполнения работы

4.1. Настраивают на заданную температуру термостат, роль которого выполняет химический стакан (4).

4.2. Реакционный сосуд (1), наполненный раствором катализатора, помещают в термостат.

4.3. После термостатирования в сосуд 1 вливают определенный объем перекиси водорода известной концентрации, раствор тщательно перемешивают и сосуд закрывают пробкой (5) при открытом на атмосферу кране (6).

4.4. Переключением крана соединяют сосуд 1 и бюретку 2 и включают секундомер. Каждое следующее измерение объема в момент  $t$  производится при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде. В начале реакции, когда скорость процесса велика, измерения проводят через 2 минуты, затем интервалы времени могут быть увеличены до 5 минут (чем выше температура, тем меньше время между измерениями).

4.5. После того как реакция практически прекратится, реакционный сосуд помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней до полного разложения перекиси водорода (около 30 мин). Реакция считается законченной, если уровень газа в бюретке не изменяется. При кипячении на водяной бане уравнительный сосуд поддерживать в наиболее высоком положении.

4.6. После полного разложения перекиси водорода реакционный сосуд охлаждают до температуры термостата, выдерживают в нем в течение 25–30 мин и при равенстве уровней жидкости в бюретке и уравнительном сосуде измеряют уровень жидкости в бюретке. Вначале уровень жидкости в бюретке изменяется медленно, так как выделяющийся кислород растворяется в этой жидкости (воде ли водном окрашенном растворе) до насыщения. Только после этого объем выделяющегося кислорода можно считать пропорциональным количеству разложившегося пероксида водорода. Поэтому при обработке экспериментальных данных за начало реакции следует принимать третье или четвертое измерение (т. е. измерение в условиях уже установившегося режима).

### Обработка результатов измерений

1. Для более точных расчетов объем выделившегося газа в каждый момент времени ( $V_t$ ) приводят к нормальным условиям (н.у.)  $V_n$ . При этом температуру газа и раствора условно принимают равными температуре окружающего воздуха (комнатная температура). Атмосферное давление измеряют с помощью барометра. Давление газа определяют по формуле:

$$P = P_{амм} - P_{H_2O},$$

где  $P_{H_2O}$  – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; оно может быть условно равно давлению пара над водой (Приложение 4).

Объем газа, приведенный к нормальным условиям в каждый момент времени вычисляют по формуле:

$$V_{n(t)} = \frac{273 \cdot (P_{амм} - P_{H_2O}) \cdot V_t}{(273 + t) \cdot 101,3},$$

где  $t$  – температура опыта,  $^{\circ}\text{C}$ .

2. Константу скорости вычисляют аналитическим путем по уравнению:

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t},$$

где  $V_{\infty}$  – объем кислорода, выделившегося при полном разложении перекиси водорода, мл;  $V_t$  – объем кислорода, выделившегося к моменту времени  $t$ , мл;  $t$  – время от начала

опыта, мин.

3. Теоретический объем кислорода, выделившегося при полном разложении перекиси водорода рассчитывают по уравнению (1).

4. Период полураспада для уравнения первого порядка рассчитывают по уравнению:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{K}.$$

### Форма отчета

Концентрация и объем катализатора \_\_\_\_\_ мл  
 Концентрация и объем перекиси водорода \_\_\_\_\_ мл  
 Температура опыта \_\_\_\_\_ °К  
 Атмосферное давление \_\_\_\_\_ мм. рт. ст.  
 Давление насыщенного водяного пара при  
 температуре опыта  $P_{H_2O}$  \_\_\_\_\_ мм. рт. ст.  
 Объем кислорода, выделившегося при полном разложении перекиси водорода  
 по уравнению (1) (расчетный)  $V_{O_2}$  \_\_\_\_\_ см<sup>3</sup>  
 Период полураспада  $t_{1/2}$  \_\_\_\_\_ с

Полученные экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу по образцу:

Номер измерения	Время от начала реакции, мин	Объем выделившегося кислорода $V_t$ , мл	Скорость реакции ( $w_t$ ), мл/мин	$\lg w_t$	$v_\infty - v_t$	$\lg (v_\infty - v_t)$	$\frac{2,3}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$ (с указанием размерности)	$k_{cp}$

По опытным данным построить график зависимости логарифма разности объемов кислорода от времени  $\lg (v_\infty - v_t) = f(t)$ . Этот график использовать для определения порядка реакции.



**Перечень теоретических вопросов к защите лабораторной работы**

1. Что изучает химическая кинетика? Какова ее практическая цель?
2. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
3. Что называют константой скорости? Каков физический смысл этой величины? Зависит ли константа скорости от температуры, природы реагирующих веществ и их концентрации?
4. Какая разница между молекулярностью и кинетическим порядком реакции? Когда химический порядок реакции равен молекулярности?
5. Что называют температурным коэффициентом скорости реакции? Какие он может иметь значения?
6. Что называют каталитическими реакциями, катализаторами и ингибиторами?
7. Почему катализатор не влияет на тепловой эффект реакции и не смещает химическое равновесие?
8. Сопоставьте действие синтетических катализаторов и ферментов.
9. Как действует изменение pH на ферментативную активность? Укажите причину.
10. Связь константы равновесия с основными термодинамическими характеристиками.

### Лабораторная работа 3

#### Определение концентрации бромид-ионов в растворе с помощью бромид – селективного электрода

**Ионселективные электроды (ИСЭ)** – это электрохимические сенсоры, потенциал которых указывает на концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе. К этому классу относят всю совокупность электродов, обладающих одним общим свойством – избирательным откликом на определенный ион, независимо от того, какие еще ионы присутствуют в растворе. Эти электроды можно классифицировать по двум признакам: 1) по агрегатному состоянию мембраны (жидкие и твердые мембраны); 2) по виду материала мембраны (сюда относятся электроды с мембранами на основе нейтральных переносчиков, стекла, ионных кристаллов и др.).

Конструктивно ионселективные электроды представляют собой трубку поливинилхлорида, в торец которой вклеена мембрана, содержащая ионселективное вещество.

Специфичность ИСЭ определяется использованием в качестве мембраны электроактивных веществ, в состав которых входит тот же элемент, концентрацию которого необходимо определить в растворе. Так, при определении концентрации бромид-ионов используют бромселективный электрод мембрана которого изготовлена из поликристаллической смеси  $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{S}$ ; при определении хлорид ионов – хлорселективный электрод с мембраной из прессованной смеси  $\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$ .

Основными критериями при выборе материала мембраны являются: 1) низкая растворимость вещества, из которого изготавливается мембрана (произведение растворимости должно быть как можно меньше); 2) малое сопротивление мембраны ИСЭ, причем это должно быть обусловлено высокой ионной проводимостью материала. Для твердых мембран этим критериям удовлетворяют ионные кристаллы с различными типами дефектов (**Примечание:** атомными дефектами являются дефекты по Френкелю и дефекты по Шотки; дефекты по Френкелю это совокупность междуузельных ионов и противоположно заряженных им вакансий; дефекты по Шотки это совокупность катионных и анионных вакансий) и твердые электролиты (**Примечание:** твердыми электролитами называются соединения, которые обладают чрезвычайно высокой степенью разупорядоченности, что приводит к аномально высокой электропроводности этих материалов).

При практическом определении концентрации (активности) с помощью ИСЭ необходимо создать гальванический элемент, в который помимо ИСЭ входил бы электрод сравнения (как правило, это хлорсеребряный или каломельный электроды), а также регистрирующий прибор для измерения ЭДС (цифровой вольтметр) (рис. 34).

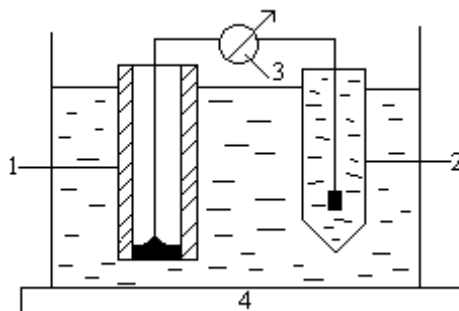


Рис. 34 Схема гальванического элемента

1 – ионселективный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – регистрирующий прибор; 4 – магнитная мешалка

ЭДС такого гальванического элемента, согласно уравнения Нернста, зависит от активности определяемых ионов в растворе следующим образом:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg a_X,$$

где:  $E_0$  – стандартная ЭДС,  $z$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея,  $a_X$  – активность определяемых ионов.

Более строгим уравнением, которое учитывает влияние мешающих ионов является уравнение Никольского В.П.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg(a_X + K_{X/B} \cdot a_B),$$

где  $a_B$  – активность мешающих ионов;  $K_{X/B}$  – коэффициент электродной селективности (количественная характеристика влияния мешающих ионов).

Помимо коэффициента селективности существует еще целый ряд аналитических характеристик, которые определяют качество ионселективных электродов. К ним относятся:

**предел обнаружения** – это та концентрация определяемого иона, которая может быть определена с помощью данного ИСЭ (зависит от растворимости материала мембраны);

**нернстовская область чувствительности** – оценивается интервалом концентраций (активностей), при которых ЭДС гальванического элемента линейно зависит от логарифма активности определяемых ионов; область допустимых значений рН для функционирования ИСЭ; устойчивость к действию окислительно-восстановительных сред и др.

**Цель работы:** построение калибровочного графика, используя растворы содержащие известные концентрации изучаемых ионов; изучение основных аналитических характеристик (предел обнаружения и область нернстовской чувствительности) ионселективных электродов; определение неизвестных концентраций определяемых ионов с помощью этих ИСЭ.

**Приборы и материалы:** ИСЭ; электрод сравнения; цифровой вольтметр; химический стакан на 100 мл; магнит; магнитная мешалка; промывалка с дистиллированной водой; растворы бромида калия с концентрациями  $C_{\text{KBr}} = 10^{-1}$ ;  $C_{\text{KBr}} = 10^{-2}$ ;  $C_{\text{KBr}} = 10^{-3}$ ;  $C_{\text{KBr}} = 10^{-4}$ ;  $C_{\text{KBr}} = 10^{-5}$ ; растворы бромида калия с неизвестными концентрациями  $C_{\text{KBr}} = X_1$ ;  $C_{\text{KBr}} = X_2$ .

#### Последовательность выполнения работы

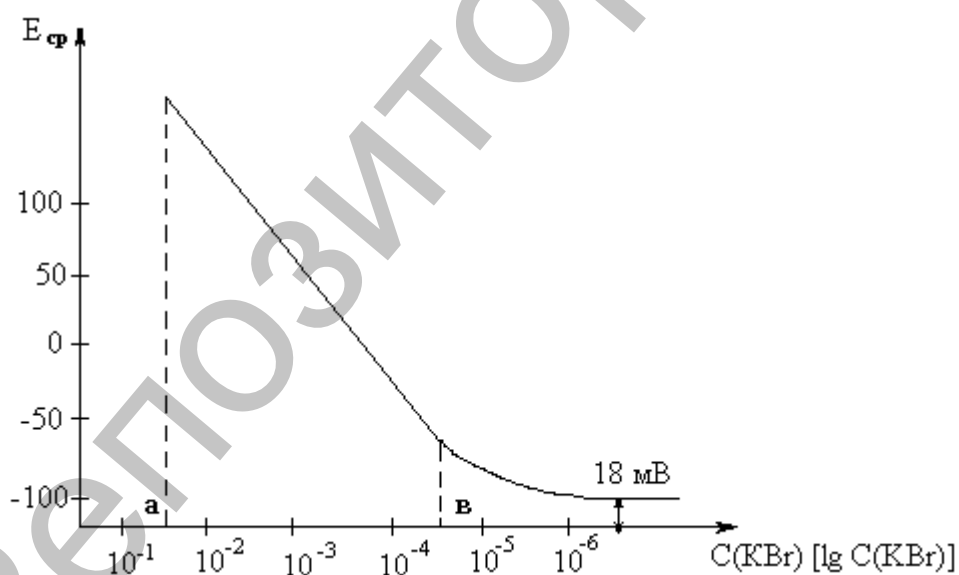
1. Собрать установку как показано на схеме.
2. Используя 5 калибровочных растворов бромида калия ( $C_{\text{KBr}} = 10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  М) построить калибровочный график. Для этого сделать следующие операции:
  - включить цифровой вольтметр;
  - налить в стакан до метки раствор ( $10^{-1}$  М);
  - подставить стакан с раствором под электроды, после чего поставить его на магнитную мешалку;
  - включить магнитную мешалку;
  - нажать кнопку «I» цифрового вольтметра;
  - записать показания вольтметра;
  - через 3 мин. произвести повторную запись показания вольтметра;

- повторять измерение до тех пор, пока отклонения показания от предыдущего не будет превышать 0,5 мВ;
  - выключить мешалку; нажать кнопку «I» вольтметра;
  - слить раствор обратно в банку с раствором –  $10^{-1}$ ;
  - с помощью промывалки промыть электроды и стакан дистиллированной водой;
  - фильтровальной бумагой протереть стакан;
  - проделать операции (пункт 2) для каждого из четырех оставшихся растворов ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ )
3. Произвести измерение ЭДС для растворов с неизвестной концентрацией бромид-ионов.
  4. Полученные данные занести в таблицу:

E(mВ)	C <sub>KBr</sub> (M)					C <sub>KBr</sub> (X <sub>1</sub> )	C <sub>KBr</sub> (X <sub>2</sub> )
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>		
E <sub>1</sub> (mВ)							
E <sub>2</sub> (mВ)							
E <sub>3</sub> (mВ)							
E <sub>CP.</sub>							

### Отчет о работе

1. Используя табличные данные построить калибровочный график в координатах  $E_{CP.} - f \lg C_{KBr} (M)$  (рис. 35)



**Рис. 35 Калибровочный график для определения концентрации бромид-ионов**

2. Определить область нернстовской чувствительности (отрезок **а** – **в** на графике).

3. Рассчитать предел обнаружения с помощью, так называемого правила 18/z. Суть его в следующем: на графике отмечают точку **А**, которая находится на расстоянии 18/z мВ (z – заряд определяемого иона) на отрезке являющимся продолжением линейного участка калибровочного графика. Концентрация, отвечающая этой точке, и является пределом обнаружения. Для бромид-ионов эта точка находится на расстоянии 18

mV т.к.  $z=1$ .

5. Определить концентрацию бромид-ионов в растворе с неизвестной концентрацией. Для этого, зная величину ЭДС в этом растворе, определяют с помощью калибровочного графика, концентрацию бромид-ионов, отвечающую данному значению ЭДС.

#### Перечень теоретических вопросов к защите лабораторной работы

1. Что собой представляет гальванический элемент?
2. Какие вы знаете скачки потенциалов на границе раздела двух фаз?
3. Что собой представляет двойной электрический слой?
4. Дайте определение стандартного электродного потенциала.
5. В каких случаях для расчета электродного потенциала используется уравнение Нернста?
6. Как можно рассчитать ЭДС окислительно-восстановительного процесса?
7. Какие вы знаете типы электродов?
8. Какие вы знаете типы электрохимических цепей?
9. Каков принцип работы ионселективных электродов?

## Лабораторная работа 4

### Получение, свойства, коагуляция и стабилизация дисперсных систем

#### 1. Получение и свойства золей

Лиофобные золи можно получить как из неорганических, так и из органических веществ, если эти вещества практически нерастворимы в жидкости, служащей дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы (мицеллы) имеют сложное строение, которое зависит от условий получения золя. Дисперсные системы получают двумя путями: 1) физической и химической конденсацией ионов или молекул в агрегаты; 2) диспергированием вещества до частиц коллоидных размеров порядка  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м. Из методов диспергирования особое значение имеет пептизация как физико-химический метод образования золей из «свежих» (рыхлых) осадков. Пептизаторы, растворами которых обрабатывают осадки, способствуют образованию двойного слоя ионов на поверхности частиц осадка, сообщая золю агрегативную устойчивость.

**Знак заряда коллоидных частиц** золей можно определить методом электрофореза, а для окрашенных золей – **методом капиллярного анализа**. В основе такого определения лежит зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента, например, фильтровальной бумаги. При смачивании фильтровальной бумаги водой под действием сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. При этом стенки капилляров заряжаются отрицательно, а граничащая с ними вода – положительно. Если вместо воды взять гидрозоль, то его заряженные коллоидные частицы смогут передвигаться вверх по полоске мокрой бумаги только в том случае, если они заряжены отрицательно (одноименно со стенками капилляров). Положительно заряженные частицы будут притягиваться отрицательным зарядом стенок капилляров, и оседать на них.

#### Метод химической конденсации

##### 1.1.1 Реакции восстановления

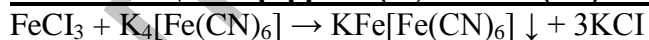
**Золь диоксида марганца.** Золь марганца восстанавливают тиосульфатом натрия:



В колбу вместимостью 50 мл помещают 1 мл 5% раствора  $\text{KMnO}_4$  и 19 мл дистиллированной воды. В разбавленный раствор по каплям (5–6 капель) при взбалтывании добавляют 2% раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Образуется золь темно-красного цвета.

##### 1.1.2. Реакции обмена.

**Золь гексацианоферрата (II)-железа (III) калия (берлинской лазури).**



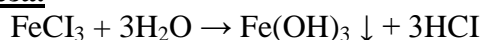
К 20 мл дистиллированной воды добавляют насыщенного на холоду раствора  $\text{FeCl}_3$ , а затем при взбалтывании – 1 каплю 4% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образуется золь сине-зеленого цвета.

**Золь гексацианоферрата (II)-железа (III) калия (берлинской лазури).**

К 20 мл дистиллированной воды добавляют 0,5 мл 4% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а затем при взбалтывании – 2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  концентрации 1/5 от насыщенного. Образуется золь синего цвета.

##### 1.1.3. Реакции гидролиза

**Золь гидроксида железа.**



К 20 мл кипящей воды прибавляют 1–2 капли насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Об-

разуется золь вишнево–красного цвета (сохранить для опыта 1.4).

#### **Метод физической конденсации (замена растворителя).**

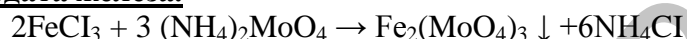
**Золь канифоли в воде.** К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании 1–2 капли 2% раствора канифоли в ацетоне.

**Золь серы в воде.** К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора серы в ацетоне.

#### **Метод физико–химического диспергирования (пептизация)**

##### **1.3.1. Адсорбционная пептизация**

###### **Золь молибдата железа.**



К 20 мл воды добавляют 20 капель 2% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , вводят 1–2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$  концентрации 1/5 от насыщенного. Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , который имеется в растворе.

##### **1.3.2. Пептизация путем отмывания осадка от электролита**

**Золь гексацианоферрата (II) меди (II).** В фарфоровой чашке получают осадок  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  смешивая 10 капель 20% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с 10 каплями 10% раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Первые порции фильтрата бесцветны, потом появляется зелено–бурый золь. Двойной электрический слой формируется из не вступившего в реакцию избытка  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

##### **1.3.3. Диссолюционная пептизация (поверхностное растворение коллоидных частиц)**

**Золь гидроксида железа.** Получают осадок гидроксида железа действием аммиака на соль железа. Для этого 15 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  разбавляют водой до 10 мл, затем добавляют каплями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака до полного осаждения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Осадок декантируют несколько раз водой до полного удаления запаха аммиака. Затем осадок делят на две равные части, которые переносят в отдельные пробирки:

1) в одну из пробирок с осадком добавляют 10 мл 0,05 М раствора  $\text{HCl}$  и взбалтывают; осадок полностью растворяется с образованием хлорида железа (раствор желтого цвета);

2) во вторую пробирку с осадком  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  вносят 10 мл 0,02 М раствора  $\text{HCl}$ . При встряхивании образуется золь кирпично–красного цвета. В этом случае из-за недостатка  $\text{HCl}$  для полного растворения осадка кислота реагирует только с молекулами, находящимися на поверхности зерен осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Продукты реакции ( $\text{FeCl}_3$  или  $\text{FeOCl}$ ) диссоциируют и образуют двойной слой ионов.

Сравнивают растворы в обеих пробирках и подтверждают коллоидную природу одного из полученных растворов по наличию конуса Тиндаля (поместите пробирку с золем гидроксида железа в ящик Тиндаля и наблюдайте конус)

#### **1.4. Коагуляция коллоидов**

В три пробирки налейте по 4 мл коллоидного раствора гидроксида железа. В первую добавляйте по каплям 1М раствор хлорида натрия и подсчитайте число капель, которое приводит к помутнению коллоидного раствора. Во вторую пробирку добавляйте сульфат натрия, в третью - фосфат натрия, подсчитывая число капель. Какой из электролитов производит наибольшее коагулирующее действие и почему?

### **Обработка экспериментальных данных**

В отчете для всех полученных зольей указывают способ получения и химизм процесса, составляют формулу мицеллы, доказывают его коллоидную природу и заряд частиц.

### **2. Получение и стабилизация суспензии**

**Получение суспензии мела в воде и стабилизация суспензии.** В фарфоровой ступке тщательно разотрите кусочек мела до тонкого порошка. Внесите в пробирку один микрошпатель полученного порошка, прилейте 3-4 мл дистиллированной воды и несколько раз энергично встряхните пробирку. Отметьте равномерное распределение мела по всему объёму раствора. Поставьте пробирку в штатив и наблюдайте через несколько минут расслоение полученной суспензии. Взболтайте содержимое пробирки и добавьте в неё 1 мл 3%-ного раствора желатина. Определите время отстаивания осадка. Какую роль играет в этом случае желатин?

### **3. Получение и стабилизация эмульсии**

**Получение и стабилизация эмульсии.** В две одинаковые пробирки налейте до половины их объёма дистиллированной воды и в одну из них 2 мл 2%-ного раствора мыла. Влейте в каждую из них по 1,5 мл масла и одновременно сильно взболтайте. В какой из пробирок расслаивание происходит медленнее? Объясните роль молекул мыла, если состав последнего выражается формулой  $C_{17}H_{35}COONa$ .

### **4. Получение геля**

**Получение геля  $CaCO_3$ .** Налейте в пробирку на  $\frac{1}{4}$  объёма насыщенного раствора  $Na_2CO_3$ . Наберите в пипетку насыщенный раствор  $CaCl_2$ , опустите пипетку в пробирку с  $Na_2CO_3$ . Осторожно выливайте раствор  $CaCl_2$ , поднимая пипетку. Наблюдайте образование прозрачного геля  $CaCO_3$ . Через несколько минут встряхните пробирку. Что наблюдаете? Сделайте вывод о взаимном переходе геля в золь и обратно.

### **Перечень теоретических вопросов к защите лабораторной работы**

1. Что собой представляет дисперсная система?
2. Какие общие свойства характерны для коллоидных растворов?
3. Какие способы получения коллоидных растворов Вам известны?
4. Каково строение мицеллы золя?
5. Что такое коагуляция, седиментация?
6. Что такое порог коагуляции?
7. Что такое защитное число?
8. Какие дисперсные системы называются эмульсиями, суспензиями?
9. Что собой представляет гель?



**Приложения**  
**1. Термодинамические свойства химических элементов,**  
**неорганических и органических соединений**

	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль	$C_{p,298}^0$ Дж/моль·К	$C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,5	298-3000
O <sub>2</sub> (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
N <sub>2</sub> (г)	0	191,5	0	29,12	27,88	4,27	-	298-2500
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,63	-2,85	298-3000
C(гр)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298-2500
S(ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
Hg(ж)	0	75,9	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298-630
Fe(тв)	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	-	298-700
Fe(OH) <sub>3</sub> (тв)	-826,6	105,0	-699,6	107,7	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S(г)	-20,6	205,7	-33,5	33,44	29,37	15,4	-	298-1800
HCN(г)	132	201,71	121,58	35,9	39,37	11,3	-6,02	298-2500
H <sub>2</sub> O(г)	-241,81	188,72	-288,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
H <sub>2</sub> O(ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,3	39,02	76,64	11,96	273-380
CO(г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl <sub>2</sub> (г)	-219,5	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	289-1000
FeSO <sub>4</sub> (тв)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	-	-	-	-
FeS <sub>2</sub> (тв)	-177,40	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76	298-1000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,89	298-1000
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (тв)	-301,8	86,74	-305,7	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> (тв)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,74	104,52	21,92	-25,94	298-1200
CaO(тв)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298-1800
NH <sub>3</sub> (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,8	25,48	-1,67	298-1800
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр)	-1180,31	220,08	-901,53	187,3	103,6	280,80	-	298-600
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,7	298-2000
SO <sub>3</sub> (г)	-395,72	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-813,99	156,9	-690,14	138,91	156,9	28,3	-23,46	298-553
HCl(г)	-92,31	186,79	-95,3	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
HgS(тв)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	-	298-800
H <sup>+</sup> ,aq	0	0	0	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ,aq	-132,8	112,84	-79,52	-	-	-	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,aq	-104,6	139,85	-37,16	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,aq	-207,38	146,94	-111,49	-	-	-	-	-
NO <sub>2</sub> (г)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
HNO <sub>3</sub> (г)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub> (ж)	-173,00	156,16	-79,9	109,87	-	-	-	-
HNO <sub>2</sub> (р)	-119,2	152,7	-55,6	-	-	-	-	-
ZnS(тв)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298-1290

ZnO(тв)	-348,11	43,51	-318,1	40,25	48,99	5,1	-9,12	298-1600
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298-1000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,9	298-1500
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298-1500
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,27	-50,85	35,711	14,32	74,66	-17,43	298-1500
CH <sub>3</sub> OH(г)	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,2	-31,04	298-1000
CH <sub>3</sub> OH(ж)	-238,57	126,78	-166,27	81,60	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	82,93	269,2	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298-1000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,03	173,26	124,38	135,14	59,5	255,01	-	281-353
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(кр)	-164,85	144,01	-50,21	134,7	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> =CH-CN(г)	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46	164,5	-64,14	298-1000

## 2. Электрохимический ряд напряжений металлов (стандартные электродные потенциалы)

Металл	$\varphi^0$ , в	Металл	$\varphi^0$ , в	Металл	$\varphi^0$ , в
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Be <sup>2+</sup> /Be	-1,847	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	± 0,000
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,925	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,700	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+ 0,240
K <sup>+</sup> /K	-2,924	Ti <sup>3+</sup> /Ti	-1,208	Re <sup>3+</sup> /Re	+ 0,300
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,192	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+ 0,317
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916	Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,852	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+ 0,338
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	Ru <sup>2+</sup> /Ru	+ 0,450
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888	Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0,560	Ag <sup>+</sup> /Ag	+ 0,799
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,864	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,441	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+ 0,852
Na <sup>+</sup> /Na	-2,711	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,404	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+ 0,915
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600	In <sup>3+</sup> /In	-0,338	Au <sup>+</sup> /Au	+ 1,691
La <sup>3+</sup> /La	-2,522	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277		
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,234		
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,370	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,141		
Sc <sup>3+</sup> /Sc	-2,077	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126		

## 3. Зависимость плотности перекиси водорода от концентрации (масс. долях W) при 18<sup>0</sup>С

W, %	1	2	4	6	8	10	12	14	16
Плотность перекиси водорода, г/л	1002,2	1009,8	1013,1	1020,4	1027,7	1035,1	1042,5	1049,9	1057,4
W, %	18	20	22	24	26	28	30	35	40
Плотность перекиси водорода, г/л	1064,9	1072,5	1080,2	1088,0	1095,0	1104,0	1112,2	1132,7	1153,6

## 4. Давление насыщенного пара воды при различных температурах

<b>t, C<sup>0</sup></b>	15	16	17	18	19	20
<b>P, мм.рт.ст.</b>	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48	17,53
<b>P, кПа</b>	1,70519	1,81718	1,93117	2,06382	2,19715	2,33713
<b>t, C<sup>0</sup></b>	21	22	23	24	25	26
<b>P, мм.рт.ст.</b>	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21
<b>P, кПа</b>	2,48646	2,69378	2,80909	2,98375	3,16773	3,36105

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

Физическая и коллоидная химия/Под ред. Д.П. Добычина, М.: Просвещение, 1986. – 462 с.

Балезин С.А. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1986. – 389 с.

Кнорре Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 415 с.

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.

Кулиев С.И., Борисевич И.С. Физико-химические основы коррозионных процессов. – Витебск: Изд. УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2002. – 71 с.

Зимон А.Д. Физическая химия. – М.: Агар, 2003. – 317 с.

Зимон А.Д. Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003. – 318 с.

### Дополнительная

Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.

Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1980

Семиохин И.А. Физическая химия для геологов. М.: Изд-во МГУ, 1991.

Хмельницкий В.А. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1988.

Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989.

Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976.

Чанг О. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1995.

Эткинс С.П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1-2

Щукин Е.Д., Певцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Учебник. М.: Высшая школа, 1992.

Фрадрыхсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1995.

Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Под ред. проф. Ю.Г. Фролова и доц. А.С. Гродского. Москва: Химия, 1986г.

Практикум по физической химии. – Под ред. проф. И.В. Кудряшова. Москва: Высшая школа, 1986.

Расчеты и задачи по коллоидной химии/Под ред. В.И. Барановой–М.: Высш. шк., 1989.

Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Задачи по физической химии: учебное пособие/В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Издательство «Экзамен», 2003. – 320 с.

## Оглавление

Введение .....	
Общие методические указания к изучению курса .....	
Раздел I. Химическая термодинамика .....	
Раздел II. Термодинамика растворов и фазовых равновесий .....	
Раздел III. Химическая кинетика и катализ .....	
Раздел IV. Электрохимия .....	
Раздел V. Поверхностные явления и адсорбция .....	
Раздел VI. Коллоидная химия .....	
Общие методические указания к выполнению контрольной работы .....	
Варианты контрольной работы .....	
Лабораторный практикум .....	
Приложения .....	
Литература .....	

Репозиторий ВГУ