



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Башкирский государственный аграрный университет»

Кафедра ТММП и химии

Методическое указание к практическим занятиям
по дисциплине

«Б1.О.17 Физическая и коллоидная химия»

Направление подготовки
19.03.01 Биотехнология

Профиль подготовки
Биоинженерия живых систем

Квалификация (степень) выпускника
бакалавр

Уфа - 2024

Рекомендовано к изданию методической комиссией факультета
биотехнологий и ветеринарной медицины
(протокол № 6 от «25» января 2024 г)
Составитель: к.х.н., доцент Салихова Г.Г.

Ответственный за выпуск
Заведующий кафедрой ТММП и химии, д. биол. н., проф. Миронова И.В.

ВВЕДЕНИЕ

В системе подготовки студентов университета практические занятия, являясь дополнением к лекционному курсу, закладывают и формируют основы квалификации бакалавра. Содержание этих занятий и методика их проведения должны обеспечивать развитие творческой активности студентов. Практическое занятие – это занятие, проводимое под руководством преподавателя в учебной аудитории, направленное на углубление научно-теоретических знаний и овладение определенными методами самостоятельной работы, которое формирует практические умения (вычислений, расчетов, использования таблиц, справочников и др.). Цели практических занятий:

- помочь студентам систематизировать, закрепить и углубить знания теоретического характера;
- научить студентов приемам решения практических задач, способствовать овладению навыками и умениями выполнения расчетов, графических и других видов заданий;
- научить их работать с информацией, книгой, служебной документацией и схемами, пользоваться справочной и научной литературой;
- формировать умение учиться самостоятельно, т.е. овладевать методами, способами и приемами самообучения, саморазвития и самоконтроля.

Для подготовки к практическому занятию рекомендуется изучить материал лекции и учебников по физической и коллоидной химии.

Раздел 1 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1 Химическая термодинамика

Химическая термодинамика - наука об энергетических эффектах химических реакций, их направлении и равновесии. Изучает применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим процессам.

Связь между основными параметрами состояния в простейших процессах и определение их функции перехода приведена в таблице 1.

В таблице 2 показано, как изменяются функции состояния системы в простейших процессах для 1 моля вещества.

Если формула содержит параметры R, c_p, c_v , то полученное значение термодинамической функции необходимо умножить на число молей вещества.

Тепловой эффект реакций при стандартных условиях определяется по формуле

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_j \Delta H_{обр}^0)_{прод} - \sum (n_i \Delta H_{обр}^0)_{исх}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{обр}^0$ - стандартная теплота образования вещества, участвующего в химической реакции.

При расчете тепловых эффектов при других температурах необходимо опираться на закон Кирхгофа и на вытекающее из него уравнение

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT, \quad (2)$$

в котором Δc - разность суммы теплоемкостей продуктов и исходных реагентов

$$\Delta c = \sum n_j c_{прод} - \sum n_i c_{исх}, \quad (3)$$

где индекс i - стехиометрические коэффициенты соответствующих исходных реагентов; j - стехиометрические коэффициенты соответствующих продуктов реакции.

При этом можно сделать следующие допущения:

1. $\Delta c = 0$. Тогда $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0$.

2. $\Delta c = const$. Тогда Δc определяется по значениям теплоемкости компонентов реакционной системы при стандартных условиях и значение ΔH_T вычисляют по формуле

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{P,298} \cdot (T - 298). \quad (4)$$

3. $\Delta c = f(T)$. При этом допущении необходимо учитывать температурную зависимость теплоемкости компонентов реакционной системы

$$c = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}, \quad (5)$$

из которой следует

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (6)$$

где $\Delta a = \sum n_j a_j - \sum n_i a_i$. Параметры $\Delta b, \Delta c, \Delta c'$ рассчитываются аналогичным образом. Значения a, b, c, c' компонентов реакции приводятся в справочных таблицах.

Изменение энтропии реакции при стандартных условиях определяются исходя из значений S^0 по формуле:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_j S^0)_{\text{продукт}} - \sum (n_i S^0)_{\text{исх}}. \quad (7)$$

При определении ΔS_T необходимо учитывать температурную зависимость теплоемкости компонентов от температуры:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c}{T} dT \quad (8)$$

и

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right). \quad (9)$$

Вычисление ΔG_{298}^0 проводят по формуле

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (10)$$

Значение ΔG_T определяют аналогично

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (11)$$

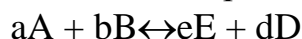
По знаку величин ΔG_{298}^0 и ΔG_T определяют возможное направление протекания реакции при стандартных условиях и при температуре T :

- 1) $\Delta G < 0$ – самопроизвольно идет прямая реакция;
- 2) $\Delta G > 0$ – прямая реакция невозможна, но самопроизвольно протекает обратная реакция;
- 3) $\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Константа равновесия показывает степень превращения исходных веществ в продукты реакции. Для обратимых процессов константа равновесия находится в интервале $10^{-5} < K < 10^5$. Константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса химической реакции в стандартных условиях ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (12)$$

Для расчета изменения энергии Гиббса в условиях, отличающихся от стандартных, используют уравнение изотермы химической реакции (изотермы Вант - Гоффа). Для химической реакции



$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (13)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, C_A, C_B, C_E, C_D – концентрация веществ в любой момент времени, a, b, e, d – стехиометрические коэффициенты.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (14)$$

Принцип Ле – Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то химическое равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия.

Перед решением задач необходимо усвоить следующие понятия:

- 1) Термодинамическая система и их классификация;
- 2) Термодинамические параметры и термодинамические функции, классификация;
- 3) Термодинамические процессы;
- 4) Первый закон термодинамики, применение его к различным процессам;
- 5) Стандартная теплота сгорания и образования вещества;
- 6) Термохимия, тепловой эффект химической реакции, закон Гесса и следствия из него. Экзотермические и эндотермические процессы.
- 7) Тепловые эффекты процесса растворения.
- 8) Теплоемкость. Виды теплоемкости.
- 9) Закон Кирхгоффа. Расчет теплового эффекта химической реакции при температуре, отличной от стандартной.
- 10) Второй закон термодинамики. Энтропия. Статистический характер энтропии;
- 11) Расчет энтропии при протекании различных процессов;
- 12) Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики;
- 13) Термодинамические функции и направление процессов;
- 14) Химическое равновесие и константа равновесия;
- 15) Изотерма и изобара химической реакции;
- 16) Принцип Ле-Шателье.

Обратить внимание на то, что:

- 1) При расчете стандартной энергии Гиббса (уравнение (10, 11)) единицы измерения ΔH и $T\Delta S$ должны совпадать;
- 2) При расчете константы равновесия, используя уравнение (12), единицы измерения ΔG и RT должны совпадать;
- 3) Направление самопроизвольного протекания процесса можно определить, исходя из:
 - 1) знака изменения стандартной энергии Гиббса процесса;
 - 2) анализа энтропийного и энтальпийного факторов;
 - 3) значения величины константы K ;
 - 4) уравнения изотермы Вант – Гоффа.

Таблица 1 Связь между основными параметрами состояния в простейших газофазных процессах и определение функции перехода для 1 моля вещества.

Название процесса	Уравнение процесса	Связь между параметрами состояния	Работа в процессе	Количество теплоты, сообщенное в процессе
Изобарный	$p = const$	$\frac{V}{T} = const$	$W = p(V_2 - V_1)$	$Q = c_p(T_2 - T_1)$
Изотермический	$T = const$	$p \cdot V = const$	$W = R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = W$
Изохорный	$V = const$	$\frac{p}{T} = const$	$W = 0$	$Q = c_v(T_2 - T_1)$
Адиабатный	$\delta Q = 0$	$p \cdot V^\kappa = const$ $V \cdot T^{\frac{1}{\kappa-1}} = const$ $p \cdot T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = const$	$W = -\Delta U = c_v(T_1 - T_2) =$ $= \frac{1}{\kappa-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $W = \frac{p_1 V_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] =$ $= \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} \right]$	$Q = 0$

Примеры решения задач

Пример 1.1 Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение: Из таблицы 1.2 для изобарного процесса находим $\Delta U = nc_v \cdot (T_2 - T_1)$, т.е. изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой: $T_1 = p_1 V_1 / nR$,

$T_2 = p_2 V_2 / nR$. Для одноатомного идеального газа $c_v = \frac{3}{2}R$.

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{3}{2} \cdot 196 \cdot 10^3 \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

Ответ: $\Delta U = 1470 \text{ Дж.}$

Таблица 2 Изменение функций состояния системы в простейших газозных процессах для 1 моля вещества

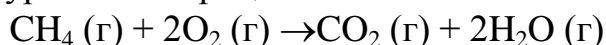
Название процесса	ΔH	ΔU	ΔS	Теплоемкость
Изобар- ный	$\Delta H = \Delta U + W = Q$	$\Delta U = c_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} =$ $= c_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} +$ $+ R \ln \frac{V_2}{V_1}$	$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$
Изотер- мический	$\Delta H = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $= R \ln \frac{p_1}{p_2}$	$c_T = \pm \infty$
Изохор- ный	$\Delta H = c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = c_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} =$ $= c_v \ln \frac{p_2}{p_1}$ $\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} -$ $- R \ln \frac{p_2}{p_1}$	$c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$
Адиабат- ный	$\Delta H = -\kappa \cdot W =$ $= c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = -W =$ $= c_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = 0$	$c_{ad} = 0$

Пример 1.2 Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К: $\Delta H_{обр}^\circ(\text{CH}_4) = -17,9$ ккал/моль, $\Delta H_{обр}^\circ(\text{CO}_2) = -94,1$ ккал/моль, $\Delta H_{обр}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -57,8$ ккал/моль. Теплоемкости газов (кал/моль · К) в интервале от 298 до 1000К равны: $c_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T$;

$$c_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T; c_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T;$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 7,188 + 0,0024 \cdot T.$$

Решение: Запишем уравнение процесса:



Энтальпия реакции при температуре Т рассчитывается по закону Кирхгоффа

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT$$

Чтобы им воспользоваться, необходимо рассчитать стандартную энтальпию реакции ΔH_{298}^0 и Δc — разность суммы теплоемкостей продуктов и исходных реагентов

$$\Delta c = \sum n_j c_{\text{прод}} - \sum n_i c_{\text{исх}},$$

где индекс i – стехиометрические коэффициенты соответствующих исходных реагентов; j – стехиометрические коэффициенты соответствующих продуктов реакции.

Стандартный тепловой эффект реакции определяется по формуле

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_j \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{исх}}.$$

Для данной химической реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{обр}}^0 (\text{CH}_4) = -94,1 + 2 \cdot (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал.}$$

$$\Delta c = c (\text{CO}_2) + 2 \cdot c (\text{H}_2\text{O}) - c (\text{CH}_4) - 2 \cdot c (\text{O}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T + 2 \cdot (7,188 + 0,0024 \cdot T) - 3,422 - 0,0178 \cdot T - 2 \cdot (6,095 + 0,0033 \cdot T) = 5,16 - 0,0094 \cdot T \text{ (кал/моль} \cdot \text{K)}.$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c dT = -191,8 \cdot 10^3 + \int_{298}^{1000} (5,16 - 0,0094 \cdot T) dT = -191800 + 5,16 \cdot (1000 - 298) - 0,5 \cdot 0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2) = -192,46 \text{ ккал}$$

Ответ: $\Delta H_{1000} = -192,46 \text{ ккал}$

Пример 1.3 Определите изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от температуры плавления 16,6°C до 60°C. Теплота плавления уксусной кислоты 194 Дж/г. Зависимость теплоемкости в температурном интервале от 0 до 80 °C для уксусной кислоты

$$c = 1,96 + 0,0039 \cdot T \text{ (Дж/г} \cdot \text{K)}$$

Решение. При нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от температуры плавления 16,6°C до 60°C происходит: 1) фазовый переход уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOH (т)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH (ж)}$ при 16,6°C; 2) нагрев жидкости от 16,6°C до 60°C. Поэтому $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$.

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{30 \cdot 194}{16,6 + 273} = 20,1 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1,96 + 0,0039 \cdot T}{T} dT =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{1,96}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} 0,0039 dT = 1,96 \ln \frac{T_2}{T_1} + 0,0039 \cdot (T_2 - T_1) =$$

$$= 1,96 \ln \frac{60 + 273}{16,6 + 273} + 0,0039 \cdot (333 - 289,6) = 0,27 + 0,169 = 0,44 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 20,1 + 0,44 = 20,54 \text{ Дж/К}$$

Ответ: $\Delta S = 20,54 \text{ Дж/К}$.

Пример 1.43 Зная $\Delta_f H^\circ_{298}$, $\Delta_f S^\circ_{298}$, $\Delta_f G^\circ_{298}$, рассчитайте константу равновесия для химической реакции $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ при стандартных условиях. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при стандартных условиях? Определите температуру, при которой наступит химическое равновесие. Запишите выражение для константы равновесия. Как температура влияет на смещение химического равновесия? Для решения задачи используйте данные, приведенные в таблице П1.

Определите вероятность протекания химической реакции при температуре 500 К. Постройте зависимость $\Sigma \Delta C_{p, \text{исх}} = f(T)$, $\Sigma \Delta C_{p, \text{прод}} = f(T)$, $\Delta_r H^\circ = f(T)$.

Решение. Для нахождения константы равновесия можно воспользоваться формулой $K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$, для этого необходимо рассчитать стандартную энергию Гиббса.

Энергию Гиббса можно вычислить двумя способами. Согласно следствию из закона Гесса, стандартная энергия Гиббса химической реакции равна сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_r G^\circ = \Sigma \nu_{\text{пр}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ прод}} - \Sigma \nu_{\text{исх}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ исх}}$$

Также, зная стандартные энтальпию $\Delta_r H^\circ$ и энтропию химической реакции $\Delta_r S^\circ$, стандартную энергию Гиббса химической реакции можно найти по формуле

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Опираясь на следствие из закона Гесса, можно рассчитать стандартную энтальпию $\Delta_r H^\circ$ и энтропию химической реакции $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}} - \Sigma \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}},$$

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma \nu_{\text{пр}} S^\circ_{298 \text{ прод}} - \Sigma \nu_{\text{исх}} S^\circ_{298 \text{ исх}},$$

где $\nu_{\text{исх}}$ и $\nu_{\text{пр}}$ – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении химической реакции перед исходными веществами и продуктами реакции;

$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}}$, $\Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}}$ – стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции;

$S^\circ_{298 \text{ прод}}$ и $S^\circ_{298 \text{ исх}}$ – абсолютные энтропии в стандартных условиях продуктов реакции и исходных веществ.

Для нахождения стандартных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298} , $\Delta_f G^\circ_{298}$ воспользуемся таблицей приложения.

вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
$N_2O_4(g)$	9,66	304,3	98,28
$NO_2(g)$	33,5	240,45	51,8

1 способ.

Стандартная энергия Гиббса данной химической реакции рассчитывается по уравнению: $\Delta_r G^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 51,8 - 98,28 = 5,32$ кДж.

2 способ.

Найдем стандартную энтальпию химической реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 33,5 - 9,66 = 57,34 \text{ кДж.}$$

Стандартная энтропия химической реакции равна:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 2 \cdot S^\circ_{298}(\text{NO}_2) - S^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240,45 - 304,3 = 176,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\begin{aligned} \text{Стандартная энергия Гиббса равна } \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = \\ &= 57,34 - 298 \cdot 176,6 \cdot 10^{-3} = 4,71 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Рассчитаем константу равновесия при 298К:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{4,71}{8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}}} = e^{-1,9} = 0,15$$

Так как при 298 К $\Delta_r G^\circ > 0$ и $10^{-5} < K = 0,15 < 10^5$, то во – первых, данная реакция относится к обратимым реакциям, во – вторых, в стандартных условиях её протекание в прямом направлении не возможно.

В состоянии равновесия $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 0$, тогда температура, при которой наступит химическое равновесие, равна

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{57,34}{176,6 \cdot 10^{-3}} = 324,6 \text{ К.}$$

Используя закон действующих масс, запишем выражение для скорости прямой и обратной реакции: $v_{np} = k_{np} \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]$ и $v_{обр} = k_{обр} \cdot [\text{NO}_2]^2$. В состоянии равновесия $v_{np} = v_{обр}$, поэтому $k_{np} \cdot [\text{N}_2\text{O}_4] = k_{обр} \cdot [\text{NO}_2]^2$. Из полученного выражения следует $K = \frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$.

Для определения влияния температуры на смещение химического равновесия необходимо воспользоваться принципом Ле – Шателье, которое гласит, что если на систему, находящуюся в равновесии оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия. В связи с этим увеличение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции, т.е. реакции идущей с поглощением теплоты. Так как тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H^\circ_{298} = 57,34 \text{ кДж} > 0$, то реакция – эндотермическая, следовательно, повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону образования продуктов реакции.

Для определения вероятности протекания химической реакции при 500 К необходимо рассчитать $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c}{T} \, dT$$

$$\Delta c = \sum n_j c_{j\text{прод}} - \sum n_i c_{i\text{исх}}$$

$$c = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$$

$$\Delta a = \sum n_j a_j - \sum n_i a_i.$$

Параметры Δb , Δc , $\Delta c'$ рассчитываются аналогичным образом.

Значения a, b, c, c' компонентов реакции приводятся в справочных таблицах.

вещество	$c_p = a + bT + \frac{c^1}{T^2} + cT^2, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$				c_{p298}^0
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
N ₂ O ₄ (г)	83,89	39,75	-	-14,90	78,99
NO ₂ (г)	42,16	8,54	-	-6,74	37,11

Определим $\Delta_r H_T^\circ$, $\Delta_r S_T^\circ$, $\Delta_r G_T^\circ$ при 500К, исходя из предположения:

- a) $\Delta C_p = 0$;
- b) $\Delta C_p = \text{const}$;
- c) $\Delta C_p = f(T)$.

$\Delta C_p = 0$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT = \Delta H_{298}^0 = 57,34 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c}{T} dT = \Delta S_{298}^0 = 176,6 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T = 57,34 - 500 \cdot 176,6 \cdot 10^{-3} = -30,96 \text{ кДж}$$

$\Delta C_p = \text{const}$

$$\Delta c = \sum n_j c_{\text{прод}} - \sum n_i c_{\text{исх}} = 2 \cdot c_{\text{NO}_2} - 1 \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 37,11 - 78,99 = -4,77 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT = 57,34 - 4,77 \cdot (500 - 298) \cdot 10^{-3} = 56,38 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c}{T} dT = 176,6 - 4,77 \ln \frac{500}{298} = 174,13 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T = 56,38 - 500 \cdot 174,13 \cdot 10^{-3} = -30,69 \text{ кДж}$$

$\Delta C_p = f(T)$

$$\Delta a = \sum n_j a_j - \sum n_i a_i = 2 \cdot 42,16 - 83,89 = 0,43 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta b = \sum n_j b_j - \sum n_i b_i = (2 \cdot 8,54 - 39,75) \cdot 10^{-3} = -0,23 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c' = \sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i = (2 \cdot (-6,74) - (-14,90)) \cdot 10^5 = 1,42 \cdot 10^5 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= 57,34 \cdot 10^3 + 0,43 \cdot (500 - 298) - \frac{0,23}{2} \cdot (500^2 - 298^2) - 1,42 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) = 39,08 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) =$$

$$= 176,6 + 0,43 \cdot \ln \frac{500}{298} - 0,23 \cdot (500 - 298) - \frac{1,42 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{500^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 130,87 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T = 39,08 - 500 \cdot 130,87 \cdot 10^{-3} = -26,355 \text{ кДж}$$

$$K = e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-26,355}{8,31 \cdot 500 \cdot 10^{-3}}} = e^{6,34} = 566,79$$

Таким образом, при 500 К реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Итак,

T, К	$\Delta_r H^\circ_T$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ_T$, Дж/моль·К	$\Delta_r G^\circ_T$, кДж/моль	K_T	$\rightleftharpoons ?$
298 К	57,34	176,6	4,71	0,15	\leftarrow
500 К	39,08	130,87	-26,355	566,79	\rightarrow

Как видно, повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону образования продуктов реакции, что не противоречит принципу Ле-Шателье.

Построим зависимости $\Sigma \Delta C_{p \text{ исх}} = f(T)$, $\Sigma \Delta C_{p \text{ прод}} = f(T)$, $\Delta_r H^\circ = f(T)$ (рис.1,2).

$$\Delta c = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

$$\Sigma \Delta C_{p \text{ исх}} = 83,89 + 0,0398 \cdot T - \frac{19,90 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$\Sigma \Delta C_{p \text{ прод}} = 84,32 + 0,0171 \cdot T - \frac{13,48 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= 57,34 \cdot 10^3 + 0,43 \cdot (T - 298) - \frac{0,23}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - 1,42 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

T, К	T-298	$T^2 - 298^2$	$T^3 - 298^3$ $\cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{T} - \frac{1}{298}$	$\Sigma \Delta C_{p \text{ исх}}$, Дж/К	$\Sigma \Delta C_{p \text{ прод}}$, Дж/К	ΔH_T , кДж
400	102	71196	37,6	- 0,00085	87,38	82,74	49,317
450	152	113696	64,67	- 0,00113	91,97	85,36	44,491

500	202	161196	98,54	- 0,00135	95,83	87,48	39,081
-----	-----	--------	-------	-----------	-------	-------	--------

$$298^2 = 88804$$

$$298^3 = 26463592 = 26,46 \cdot 10^6$$

$$\frac{1}{298} = 0,00335$$

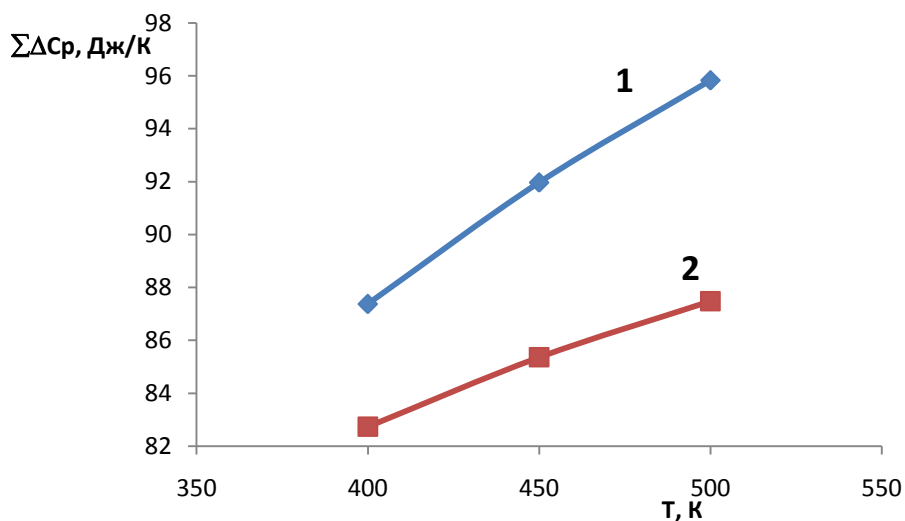


Рисунок 1. Зависимость $\Sigma\Delta C_p = f(T)$: 1 – исходные вещества, 2 – продукты реакции

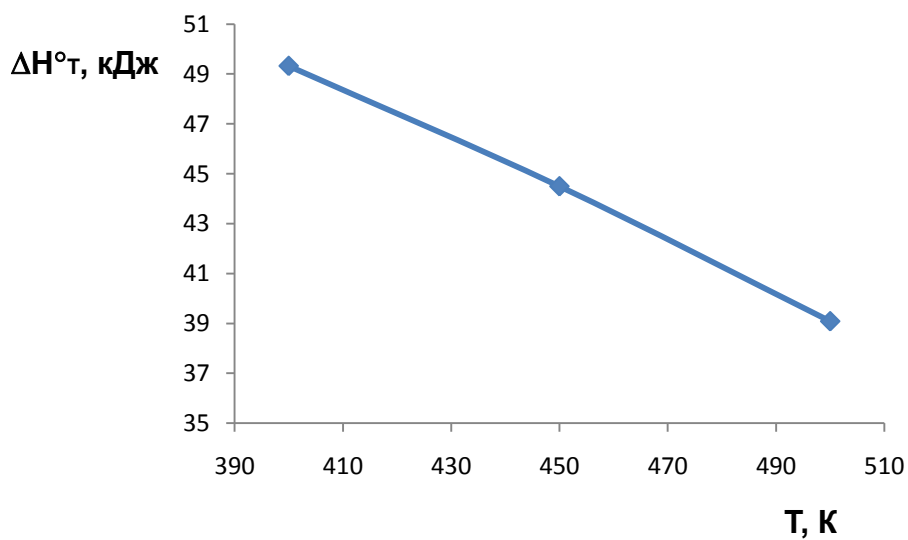


Рисунок 2. Зависимость $\Delta_r H^\circ = f(T)$

Так как $\Sigma\Delta C_{p \text{ исх}} > \Sigma\Delta C_{p \text{ прод}}$, то тепловой эффект с увеличением температуры уменьшается

Ответ: $\Delta_f H^\circ_{298} = 57,34$ кДж, $\Delta_f S^\circ_{298} = 176,6$ Дж/моль·К, $\Delta_f G^\circ_{298} = 4,71$ кДж, $K = 0,15$, реакция не возможна, $T = 324,6$ К, $K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$, в сторону продуктов реакции, при 500К протекание реакции возможно.

Задачи к разделу «Химическая термодинамика»

1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

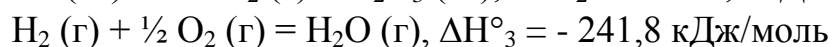
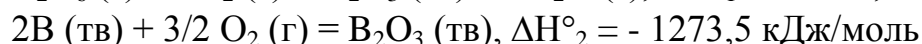
2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26,8°C, давление 93,2 кПа).

3. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите работу, количество теплоты, изменение внутренней энергии, изменение энтальпии для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

4. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в закрытой цистерне общим объемом 600 м³ от 20 до 25 °С. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и изменение энтальпии для процесса нагревания воздуха.

5. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 3$ кал/моль · К), находящегося при $p_1 = 5$ атм и $T_1 = 350$ К, обратимо и адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1$ атм. Рассчитайте конечную температуру и объём, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

6. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6 (г) при $T = 298$ К из следующих данных:



7. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации, протекающей в водном растворе при 298 К, если известно, что $\Delta_f H^\circ_{298} (H^+ (aq)) = 0$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298} (OH^- (aq)) = - 229,99$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298} (H_2O (ж)) = - 285,83$ кДж/моль.

8. Энтальпия сгорания α -глюкозы, β -фруктозы и сахарозы при 25 °С равны – -2802, -2810, -5644 кДж/моль, соответственно. Рассчитайте теплоту гидролиза сахарозы.

9. Рассчитайте мольную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и в том же объеме энтропия неона равна 146,2 Дж/моль · К.

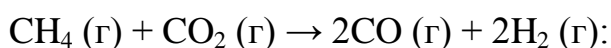
10. Один моль гелия при 100 °С и 1 атм смешивают с 0,5 моль неона при 0°C и 1 атм. Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм.

11. Три моля идеального одноатомного газа ($C = 3,0$ кал/моль \cdot К), находящегося при $T_1 = 350$ К и $p_1 = 5,0$ атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1,0$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе.

12. Вычислите суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры плавления до полного испарения при температуре кипения. Теплота плавления льда 335,2 Дж/г. Теплота парообразования воды 2260 Дж/г. Теплоемкость воды 4,188 Дж/г \cdot К.

13. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80° С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоемкость воды принять равной C_p (H_2O) = 4,184 Дж/(г \cdot К).

14. Используя справочные данные, для химической реакции



1) рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции по известным величинам стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции, укажите тип химической реакции.

2) определите ΔH_T при 1000 К, исходя из предположения:

d) $\Delta C_p = 0$;

e) $\Delta C_p = \text{const}$;

f) $\Delta C_p = f(T)$.

3) определите ΔS_{298}° и ΔS_T для реакции;

4) вычислите ΔG_{298}° и ΔG_T и сделайте вывод о направлении реакции в стандартных условиях и при температуре Т.

5) рассчитайте температуру, при которой наступит химическое равновесие;

6) рассчитайте константу равновесия для данной химической реакции в стандартных условиях и при температуре Т и скажите, является ли данная химическая реакция обратимой;

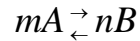
7) как влияет температура на константу равновесия?

вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль \cdot К	C_p° , Дж/моль \cdot К	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CH ₄ (г)	-74,9	186,4	35,63	17,46	60,5	1,118	
CO ₂ (г)	-393,8	213,8	37,14	44,17	9,04		-8,54
CO(г)	-110,6	197,7	29,13	28,43	4,1		-0,46
H ₂ (г)	0	130,7	28,85	27,3			3,27

1.2 Химическое равновесие

Пределом протекание обратимых реакций в данных условиях является состояние химического равновесия, при котором ее характеристическая функция будет минимальна, а изменение равно нулю.

Для равновесной газофазной системы:



Химические потенциалы компонентов определяются уравнением:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln p_i \quad (1)$$

Тогда

$$\Delta G = n\mu_B - m\mu_A = n\mu_{0,B} + nRT \ln p_B - m\mu_{0,A} - mRT \ln p_A = (n\mu_{0,B} - m\mu_{0,A}) + RT \ln \frac{p_B^n}{p_A^m}$$

или

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_B^n}{p_A^m} \quad (2)$$

В равновесном состоянии система имеет минимальное значение свободной энергии и $\Delta G=0$. Тогда из уравнения 2 следует:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{(p_B^n)_{\text{равн}}}{(p_A^m)_{\text{равн}}}$$

где $(p_A)_{\text{равн}}$ и $(p_B)_{\text{равн}}$ - парциальные давления компонентов системы в состоянии химического равновесия. Выражение под логарифмом равно константе равновесия $K_p = \frac{(p_B^n)_{\text{равн}}}{(p_A^m)_{\text{равн}}}$. Поэтому

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3)$$

Из уравнений 2 и 3 получается *уравнение изотермы химической реакции*:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_B^n}{p_A^m} - \ln K_p \right) \quad (4)$$

где p_A и p_B - произвольные парциальные давления компонентов, получаемые при их смешивании.

Для идеальных систем $mA + nB \rightleftharpoons qD + fE$ константа равновесия выражается через равновесные концентрации:

$$K_c = \frac{C_D^q \cdot C_E^f}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad (5)$$

Через равновесные парциальные давления

$$K_p = \frac{p_D^q \cdot p_E^f}{p_A^m \cdot p_B^n} \quad (6)$$

Через равновесные мольные доли составляющих веществ

$$K_\chi = \frac{\chi_D^q \cdot \chi_E^f}{\chi_A^m \cdot \chi_B^n} \quad (7)$$

Для идеальных газов

$$p_i = C_i \cdot R \cdot T \text{ и } p_i = p_0 \cdot X_i \quad (8)$$

Поэтому константы равновесия взаимосвязаны между собой

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_x p_0^{\Delta n} \quad (9)$$

Δn – разность количеств веществ газообразных продуктов и газообразных реагентов: $\Delta n = (c+d) - (a+b)$.

Константа равновесия показывает степень превращения исходных веществ в продукты реакции. Для обратимых процессов константа равновесия находится в интервале $10^{-5} < K < 10^5$.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары химической реакции (*изобары Вант-Гоффа*)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$

Принцип Ле – Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то химическое равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия.

Перед решением задач необходимо усвоить следующие понятия:

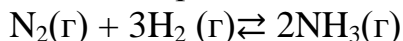
- 1) Химическое равновесие и константа равновесия;
- 2) Изотерма и изобара химической реакции;
- 3) Принцип Ле-Шателье.

Обратить внимание на то, что:

- 1) При расчете константы равновесия, используя уравнение (12), единицы измерения ΔG и RT должны совпадать;
- 2) Направление самопроизвольного протекания процесса можно определить, исходя из:
 - 1) значения величины константы K ;
 - 2) уравнения изотермы Вант – Гоффа.

Примеры решения задач

Пример 1: Константа равновесия реакции



равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при $400^\circ C$. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N_2 и H_2 , чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3 ? Газы считать идеальными.

Решение: Пусть прореагировало α моль N_2 .

	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
Исходное вещество	1	1	0
Равновесное количество	$1 - \alpha$	$1 - 3\alpha$	2α Всего : $2 - 2\alpha$
Равновесная мольная доля	$\frac{1-\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2-2\alpha}$

$$\text{Следовательно, } K_X = \frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^2}$$

$$K_p = K_X \cdot p^{-2}$$

По условию прореагировало 10%, поэтому $\alpha = 0,1$.

$$1,64 \cdot 10^{-4} = \frac{4 \cdot 0,1^2 \cdot (2 - 2 \cdot 0,1)^2}{(1 - 0,1)(1 - 3 \cdot 0,1)^2 \cdot p^2}$$

Решая это уравнение, получим значение $p = 50,6$ бар

Ответ: 50,6 бар

Пример 2: Для равновесной системы



термодинамические величины представлены в таблице. Определите выход продукта реакции в %, если процесс проводился в реакторе объемом 1 м^3 при температуре 750°C и парциальном давлении водорода 2 бара

вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль К
SnO(т)	-286,2	56
Sn(т, белое)	0	51,6
H ₂ (г)	0	130,7
H ₂ O (г)	-241,8	188,8

Решение:

Для определения выхода продукта необходимо рассчитать константу равновесия

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

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

$$\Delta_r H^0 = \sum (n_j \Delta_f H^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta_f H^0)_{\text{исх}}$$

$$\Delta_r S^0 = \sum (n_j S^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S^0)_{\text{исх}}$$

$$\Delta_r H^0 = \sum (n_j \Delta_f H^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta_f H^0)_{\text{исх}} = (\Delta_f H^0(\text{Sn}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta_f H^0(\text{SnO}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2)) = -241,8 - (-286,2) = 44,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0 = \sum (n_j S^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S^0)_{\text{исх}} = (S^0(\text{Sn}) + S^0(\text{H}_2\text{O})) -$$

$$-(S^0(\text{SnO}) + S^0(\text{H}_2)) = 51,6 + 188,8 - (56 + 130,7) = 53,7 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 44,4 - (750 + 273) \cdot 53,7 \cdot 10^{-3} = -10,535 \text{ кДж}$$

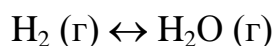
$$K = e^{\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-10535}{8,31 \cdot 1023}} = e^{1,24} = 3,45$$

$$K = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Найдем количество вещества водорода по уравнению Менделеева – Клапейрона

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 1}{8,31 \cdot 1023} = 23,5 \text{ моль}$$



В начальный момент	23,5 моль	0 моль
--------------------	-----------	--------

Мольная доля	1	0
--------------	---	---

Равновесие	(1-х)	х
------------	-------	---

$$K = \frac{x}{1-x} = 3,45,$$

$$x = 3,45 - 3,45 \cdot x,$$

$$4,45 \cdot x = 3,45,$$

$$x = 0,78,$$

$$\text{выход продукта} = \frac{0,78}{1} \cdot 100\% = 77,5\%$$

Ответ: 77,5%

Задачи к разделу «Химическое равновесие»

1. При 50°C и давлении $0,348 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации N_2O_4 на NO_2 равна 63%. Определите значение K_p и K_c .

2. Константа равновесия реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 500К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль СО, 2 моль H_2 , и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500К и общего давления 100 бар. Рассчитайте состав равновесной смеси.

3. Константа равновесия реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 500К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90% выходом, если СО и H_2 взяты в соотношении 1:2.

4. При 25°C $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_3) = -16,5$ кДж/моль. Рассчитайте ΔG образования аммиака при парциальных давлениях азота, водорода, аммиака равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону данная реакция будет идти самопроизвольно?

5. Константа равновесия ферментативного гидролиза фосфатного эфира при 17°C равна 32, а при 37°C равна 50. Рассчитайте теплоту и изменение свободной энергии реакции при 37°C .

6. В опыте по определению влияния температуры на положение равновесия в реакции, катализируемой фумарат – гидратазой были получены приведенные ниже данные

Температура, $^{\circ}\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	50
Константа равновесия K	4,786	4,467	4,074	3,631	3,311	3,090	2,754	2,300

Графически определите тепловой эффект гидратации фумарата и рассчитайте изменение свободной энергии при 25 и 38°C .

1.3 Фазовые равновесия

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, содержащие любое число фаз и компонентов, устанавливаются правилом фаз Гиббса, согласно которому

$$C = K - \Phi + n, \quad (1)$$

где K – число компонентов системы, Φ – число фаз, n – число внешних факторов, определяющих существование системы (p , T , c), C – число степеней свободы, показывающая число переменных, которым можно придавать произвольные значения, не изменяя число фаз. Правило фаз Гиббса позволяет также определить число термодинамических степеней свободы в равновесной системе.

1.3.1 Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Количественно условие равновесия фаз в однокомпонентных системах выражается уравнением Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n} \cdot \Delta V_{\phi n}}, \quad (2)$$

где $\frac{dp}{dT}$ – производная, описывающая изменение давления пара над жидкостью или твердым телом при испарении или возгонке; $\Delta H_{\phi n}$ – молярная теплота равновесного фазового перехода при температуре T и давлении p ;

$T_{\phi n}$ - температура фазового перехода; ΔV - изменение объема одного моля вещества при фазовом переходе.

Интегрирование уравнения Клаузиуса из предположения $\Delta H_{\phi n} = const$ для равновесия газ-жидкость и газ-твердое тело приводит к *уравнению Клаузиуса-Клапейрона*:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (3)$$

Поэтому для системы газ-жидкость тангенс угла наклона зависимости $\ln p = f(1/T)$ дает значение $\Delta H_{исп}/R$, а для системы газ-твердое тело – значение $\Delta H_{6032}/R$. Точка пересечения этих прямых дает координаты тройной точки.

Температуру кипения $T_{кип}$ вещества при нормальных условиях определяют по формуле, полученной из уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

Для проверки применимости *правила Трутона* к данной системе необходимо найти отношение $\frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}}$. Если оно отличается от значения $89 \frac{Дж}{моль \cdot K}$, то правило Трутона не применимо.

Взаимосвязь параметров в равновесной системе газ-твердое тело выражается уравнением:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{6032}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5)$$

Теплоту плавления вещества $\Delta H_{пл}$ при температуре тройной точки определяют исходя из теплоты возгонки и теплоты испарения:

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{6032} - \Delta H_{исп}. \quad (6)$$

Подставив полученное значение $\Delta H_{пл}$ в уравнение Клаузиуса, можно вычислить значение dT/dp . Для определения изменения молярного объема $\Delta V_{пл}$ при плавлении необходимо сначала через обратные величины плотности $d_{ж}$ и $d_{тв}$ найти удельные объемы жидкой и твердой фаз, и затем определить их молярные объемы. Отношение dT/dp позволяет определить изменение температуры плавления при давлении p .

Параметры процесса возгонки определяют по следующим формулам:

$$\Delta S_{6032} = \frac{\Delta H_{6032}}{T_{тр.м}}, \quad \Delta G_{6032} = \Delta H_{6032} - T_{тр.м} \cdot \Delta S_{6032}, \quad (7)$$

$$W = p_{тр.м} (V_{газ} - V_{ж}), \quad \Delta U_{6032} = \Delta H_{6032} - W.$$

Перед решением задач необходимо выучить:

- 1) фаза, составляющие вещества, компонент, степень свободы, правило фаз Гиббса;
- 2) фазовые переходы, фазовое равновесие, фазовая диаграмма, тройная точка;
- 3) тепловой эффект и энтропия фазового перехода;
- 4) диаграммы состояния однокомпонентных систем;
- 5) уравнение Клаузиуса – Клапейрона для равновесия жидкость – пар, твердое тело – пар, твердое тело – жидкость;
- 6) правило Трутона, уравнение Кистяковского

Примеры решения задач

Пример 1: По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А в твердом и жидком состояниях ($d_{тв}$ и $d_{ж}$ в кг/м³, M в г/моль) в тройной точке (тр. т.):

- 1) постройте график зависимости $\ln p = f(1/T)$;
- 2) определите по графику координаты тройной точки;
- 3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки;
- 4) определите приближенно температуру кипения вещества при нормальном давлении и проверьте применимость правила Трутона;
- 5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки $T_{тр.т.}$;
- 6) вычислите dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки;
- 7) вычислите температуру плавления вещества при давлении p , Па;
- 8) вычислите изменение энтропии, изобарно-изотермического потенциала, внутренней энергии и работы для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке;
- 9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{тр.т.}$, $p_{тр.т.}$; б) $T_{н.т.к.}$, $p=1$ атм; в) $T_{н.т.к.}$, $p_{тр.т.}$.

Необходимые для расчета данные приведены в таблице

Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
Т, К	Р, Н/м ²	Т, К	Р, Н/м ²	
223,2	133,3	244,2	1299	$M = 154$ $P = 600 \cdot 10^5$ $d_{тв} = 985$ $d_{ж} = 977$
246,2	799,8	270,1	2465	
253,2	1319	303,2	7664	

Решение:

- 1) Постройте график зависимости $\ln p = f(1/T)$ (рис. 1)

Твердое состояние				Жидкое состояние			
Т, К	1/T ·	Р, Н/м ²	lnP	Т, К	1/T ·	Р, Н/м ²	lnP

	$10^3, \text{K}^{-1}$				$10^3, \text{K}^{-1}$		
223,2	4,48	133,3	4,89	244,2	4,1	1299	7,17
246,2	4,06	799,8	6,68	270,1	3,7	2465	7,81
253,2	3,95	1319	7,18	303,2	3,3	7664	8,94

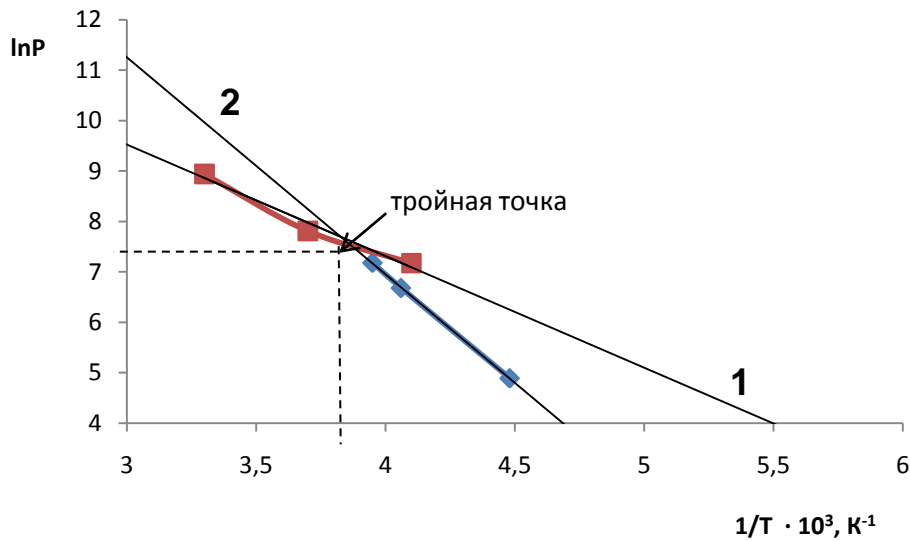


Рисунок 1. Зависимость $\ln p = f(1/T)$: 1 – для жидкого состояния, 2 – для твердого состояния

- 2) Тройная точка – точка пересечения зависимостей $\ln p = f(1/T)$ для твердого и жидкого состояния

$T_{\text{тр.т}} = 259,7 \text{ K}$, $P_{\text{тр.т}} = 2038,56 \text{ Н/м}^2$ – графически

Аналитически координаты тройной точки находят, решая систему уравнений

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ и } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Но сначала нужно найти среднюю теплоту испарения и возгонки

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{7664}{1299} \cdot 244,2 \cdot 303,2}{303,2 - 244,2} = 18510 \text{ Дж/моль}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \Delta H_{\text{возг}} = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{1319}{133,3} \cdot 253,2 \cdot 223,2}{253,2 - 223,2} = 35872,53 \text{ Дж/моль}$$

- 3) Графически среднюю теплоту испарения и возгонки находят из тангенса угла наклона зависимости $\ln p = f(1/T)$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \text{tg} \propto -\frac{\Delta H}{R} \text{ (рис.2)}$$

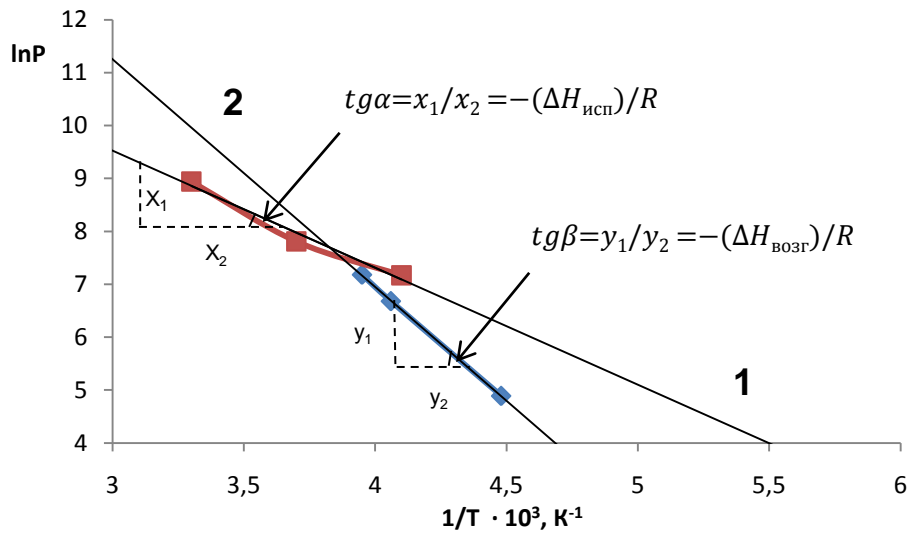


Рисунок 2. Определение тепловых эффектов фазовых переходов.

Найдем аналитически координаты тройной точки

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ и } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{в03г}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p_{mp.m}}{1299} = \frac{18510}{8,31} \left(\frac{1}{244,2} - \frac{1}{T_{mp.m}} \right) \text{ и } \ln \frac{p_{mp.m}}{133,3} = \frac{35872,5}{8,31} \left(\frac{1}{223,2} - \frac{1}{T_{mp.m}} \right)$$

$$\ln p_{тр.г} - \ln 1299 = 9,12 - \frac{2227,4}{T_{тр.г}} \text{ и } \ln p_{тр.г} - \ln 133,3 = 19,34 - \frac{4316,79}{T_{тр.г}}$$

$$\ln p_{тр.г} = 16,29 - \frac{2227,4}{T_{тр.г}} \text{ и } \ln p_{тр.г} = 24,23 - \frac{4316,79}{T_{тр.г}}$$

$$16,29 - \frac{2227,4}{T_{тр.г}} = 24,23 - \frac{4316,79}{T_{тр.г}}$$

$$\frac{2089,39}{T_{тр.г}} = 7,94$$

$$T_{тр.г} = 263,15 \text{ К}$$

$$\ln p_{тр.г} = 16,29 - \frac{2227,4}{T_{тр.г}} = 16,29 - \frac{2227,4}{263,15} = 7,826$$

$$p_{тр.г} = e^{7,826} = 2504,89 \text{ Н/м}^2$$

Как видно, результаты, полученные аналитически и графически, отличаются

$T_{тр.г} = 259,7 \text{ К}$, $P_{тр.г} = 2038,56 \text{ Н/м}^2$ – графически

$T_{тр.г} = 263,15 \text{ К}$, $P_{тр.г} = 2504,89 \text{ Н/м}^2$ – аналитически

4) найдем температуру кипения вещества при нормальном давлении

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{101325}{1299} = \frac{18510}{8,31} \left(\frac{1}{244,2_1} - \frac{1}{T_{кип}} \right), \quad 4,3567 = 9,12 - \frac{2227,44}{T_{кип}},$$
$$T_{кип} = 467,63 \text{ К}$$

Правило Трутона $\frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} = 89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\frac{18510}{467,63} = 39,85 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

Значит, правило Трутона не выполняется.

5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки $T_{тр.г}$;

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{возг} - \Delta H_{исп} = 35872,53 - 18510 = 17362,53 \text{ Дж/моль}$$

6) вычислите dT/dP для процесса плавления при температуре тройной точки;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{фн}}{T_{фн} \cdot \Delta V_{фн}},$$

$$\Delta V_{фп} = \frac{m}{\rho_{ж}} - \frac{m}{\rho_{тв}} = \frac{154 \cdot 10^{-3}}{977} - \frac{154 \cdot 10^{-3}}{985} = (0,1576 - 0,1563) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} = \frac{263,15 \cdot 1,3 \cdot 10^{-6}}{17362,53} = 0,0197 \cdot 10^{-6} = 1,97 \cdot 10^{-8} \frac{\text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{Н}}$$

показывает, как изменяется температура с изменением давления

7) вычислите температуру плавления вещества при давлении p , Па

$$dT = 1,97 \cdot 10^{-8} \cdot dp, \quad \int_{T_{тр.г}}^T dT = \int_{p_{тр.г}}^p 1,97 \cdot 10^{-8} \cdot dp,$$

$$T = T_{тр.г} + 1,97 \cdot 10^{-8} \cdot (p - p_{тр.г})$$

$$T = 263,15 + 1,97 \cdot 10^{-8} \cdot (600 \cdot 10^5 - 2504,89) = 264,33 \text{ К}$$

8) вычислите изменение энтропии, изобарно-изотермического потенциала, внутренней энергии и работы для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке;

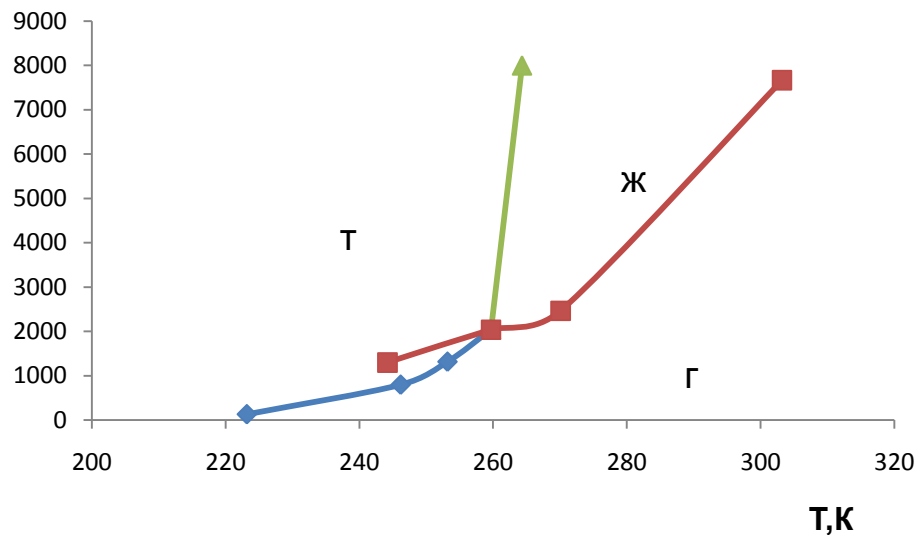
$$\Delta S_{6032} = \frac{\Delta H_{6032}}{T_{mp.m}} = \frac{17362,53}{263,15} = 65,98 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_{6032} = \Delta H_{6032} - T_{mp.m} \cdot \Delta S_{6032} = 17362,53 - 263,15 \cdot 65,98 = 0 \text{ Дж / моль}$$

$$W = p_{mp.m} (V_{газ} - V_{жс}) = p_{mp.m} \cdot V_{газ} = nRT_{mp.m} = 1 \cdot 8,31 \cdot 263,15 = 2186,78 \text{ Дж / моль}$$

$$\Delta U_{6032} = \Delta H_{6032} - W = 17362,53 - 2186,78 = 15175,75 \text{ Дж / моль}$$

9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{тр.т}, p_{тр.т}$; б) $T_{н.т.к.}, p=1 \text{ атм}$; в) $T_{н.т.к.}, p_{тр.т.}$



По правилу фаз Гиббса $C = K - \Phi + n$

а) в тройной точке $T_{тр.т}, p_{тр.т}$ одновременно сосуществуют три фазы вещества: твердая, жидкая и газообразная, поэтому

$$C = K - \Phi + 2 \text{ (два внешних параметра – давление и температура)}$$

$$C = 1 - 3 + 2 = 0 \text{ – система нонвариантна;}$$

б) при $T_{н.т.к.}$ и $p=1 \text{ атм}$ в равновесии находятся жидкость – пар, т.е. присутствуют 2 фазы вещества, значит

$$C = 1 - 2 + 2 = 1 \text{ – система моновариантна;}$$

в) при $T_{н.т.к.}$ и $p_{тр.т.}$ вещество находится в паровой фазе, поэтому

$$C = 1 - 1 + 2 = 2 \text{ – система бивариантна.}$$

Итак, рассмотрели фазовое равновесие в однокомпонентной системе

1.4 Химическая кинетика

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Законы химической кинетики позволяют рассчитать значение константы скорости химической реакции; определить механизм реакции по кинетическим кривым; спрогнозировать влияние на скорость реакции температуры, концентрации реагентов, катализаторов, pH среды; количественно охарактеризовать ферментативные реакции.

В задачи кинетики входят определение скорости реакции в гомогенной и гетерогенной среде, исследование зависимости скорости от концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, а также влияние излучения и катализаторов. Особенно важную роль в жизнедеятельности организмов играют биологические катализаторы белковой природы (ферменты), присутствующих во всех без исключения живых клетках и обеспечивающие протекание почти всех биохимических реакций в пищевых системах. Конечной целью кинетических исследований является установление механизма изучаемой реакции.

В таблице 6 приведены соотношения для реакций различного порядка.

Таблица 6 Соотношения для определения констант и времени полупревращения в реакциях различного порядка

Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Константа скорости, k	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$	Размерность константы скорости, k
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$\frac{C_0 - C_t}{t}$	$\frac{C_0}{2k}$	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{\text{с}}$
2 (Тип I)	$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2$	$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\frac{1}{kC_0}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$
2 (Тип II)	$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$	$\frac{1}{t \cdot [C_A^\circ - C_B^\circ]} \cdot \ln \left[\frac{C_A \cdot C_B^\circ}{C_A^\circ \cdot C_B} \right]$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(C_A^\circ - C_B^\circ)} \cdot \ln \frac{C_B^\circ}{2C_B}$ $\tau_{1/2} = \frac{1}{k(C_A^\circ - C_B^\circ)} \cdot \ln \frac{2C_A}{C_A^\circ}$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Влияние температуры на константу скорости реакции описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (1)$$

где k - константа скорости реакции при температуре T ; R - универсальная газовая постоянная; A - предэкспоненциальный множитель; ΔE - энергия активации реакции.

Если известны константы скорости k_1 и k_2 для данной реакции при двух разных температурах T_1 и T_2 , то энергию активации реакции определяют по формуле:

$$\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (2)$$

Обратите внимание на то, что единицы измерения константы скорости зависят от порядка кинетического уравнения реакции. Для реакции первого порядка молярные концентрации могут быть заменены любым другим способом выражения состава системы (массовая доля, массовая концентрация и др.), но обязательно одинаковыми для C_0 и C_t .

Кинетика ферментативных реакций описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}, \quad (3)$$

где K_m и V_{\max} – кинетические параметры, отражающие механизм действия фермента, $[S]$ – концентрация субстрата.

Для определения параметров этого уравнения удобнее использовать уравнение Лайнуивера – Берка:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}. \quad (4)$$

Перед решением задач необходимо выучить следующие основные понятия:

- 1) скорость химической реакции, механизм реакции, лимитирующая стадия, молекулярность реакции, кинетическая кривая;
- 2) закон действующих масс, константа скорости реакции, порядок по веществу, порядок реакции; период полупревращения;
- 3) температурный коэффициент, энергия активации, предэкспоненциальный множитель;
- 4) каталитические реакции, катализатор, ингибитор, инициатор.

Необходимо знать:

- 1) кинетические уравнения химических реакций разного порядка;
- 2) методы определения порядка реакции;
- 3) зависимость константы скорости от температуры: правило Вант – Гоффа, уравнение Аррениуса;
- 4) энергетические диаграммы эндотермической и экзотермической реакций, каталитической реакции;
- 5) механизм ферментативного катализа, уравнение Михаэлиса – Ментен, уравнение Лайнуивера – Берка; константа Михаэлиса, активность фермента.

Необходимо помнить:

- 1) скорость и константа скорости реакции всегда положительны;
- 2) размерность константы скорости зависит от порядка химической реакции, поэтому по размерности константы скорости можно судить о порядке реакции, и, зная порядок реакции, можно определить размерность константы скорости реакции;
- 3) размерность предэкспоненциального множителя такая же, как у константы скорости реакции;
- 4) для реакции первого порядка молярные концентрации могут быть заменены любым другим способом выражения состава системы (массовая доля, массовая концентрация и др.), но обязательно одинаковыми для C_0 и C_t ;
- 5) единицы измерения энергии активации и произведения RT в уравнении Аррениуса должны совпадать;
- 6) приращение температур $\Delta t = t_2 - t_1$ в правиле Вант – Гоффа может быть выражено как в $^{\circ}C$, так и в K .

Примеры решения задач

Пример 1. Определите порядок реакции $A \rightarrow B$, если известна зависимость между временем полураспада и начальной концентрацией

C , ммоль/л	50	100	200
$\tau_{1/2}$, с	648	450	318

Интегральный аналитический метод

Формула Оствальда – Ноесса

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_{1/2}''}{\tau_{1/2}'}}{\lg \frac{C_0}{C_0'}}$$

В формулу подставим экспериментальные данные

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{450}{648}}{\lg \frac{50}{100}} = 1,5$$

Интегральный графический метод

Известно, что

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln \tau_{1/2} = \ln const - (n - 1) \ln C_0$$

Рассчитаем $\ln \tau_{1/2}$ и $\ln C_0$. Данные представим в виде таблицы:

C_0 , моль/л	$\ln C_0$	$\tau_{1/2}$, с	$\ln \tau_{1/2}$
50	3,91	648	6,47
100	4,6	450	6,1
200	5,3	318	5,76

Строим зависимость в координатах $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$ (рис. 13)

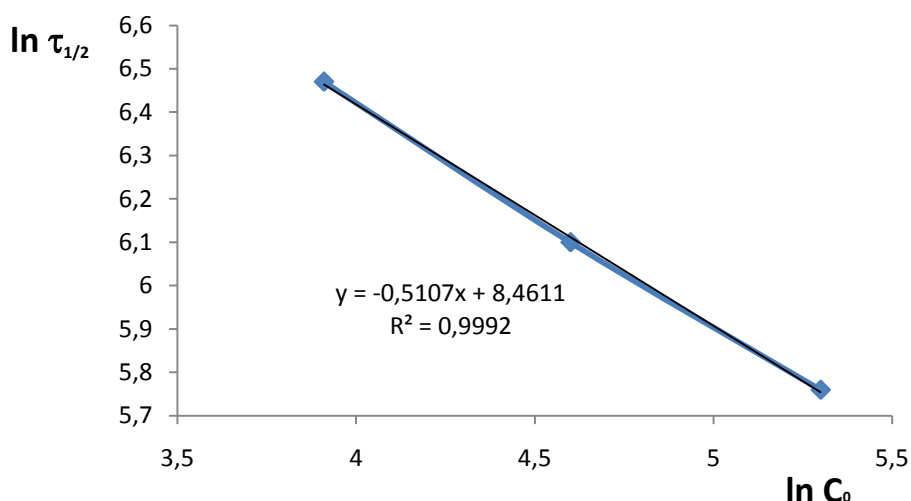


Рисунок 13. Зависимость $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$

Из тангенса угла наклона получим порядок реакции

$$\operatorname{tg} \alpha = -(n - 1) = \frac{6,47 - 5,76}{3,91 - 5,3} = -0,5$$

$$n = 1,5.$$

Ответ: $n = 1,5$.

Пример 2. Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе реакция первого порядка. Измерены константы скорости при разных температурах. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Чему равен период полураспада при 25 °С. Рассчитайте время, необходимое для завершения реакции на 60% при 40°С.

t , °С	0	20	40	60
$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	2,46	47,5	576	5480

Решение: Рассчитаем энергию активации по формуле

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{2,46}{47,5}}{273 - 293} = 98906 \text{ Дж/моль.}$$

предэкспоненциальный множитель

$$A = k \cdot e^{E_a/RT} = 2,46 \cdot e^{98906/8,31 \cdot 273} = 21,13 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

константу скорости реакции при 298 К

$$k = 21,13 \cdot 10^{13} \cdot e^{-98906/8,31 \cdot 298} = 9,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Для реакции первого порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{9,94 \cdot 10^{-4}} = 698,7 \text{ с}$$

Время, необходимое для завершения реакции на 60% при 40°C

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{576 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{C_0}{0,4 C_0} = 159 \text{ с}$$

Ответ: $E_a = 98,9 \text{ кДж/моль}$, $A = 21,13 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $k = 9,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 698,7 \text{ с}$, $\tau = 159 \text{ с}$.

Пример 3. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости гидролиза метилового эфира N – бензоил – L-аминомасляной кислоты, катализируемого α - химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	$v_0 \cdot 10^7, \text{ М/с}$
2,24	4,31
1,49	3,52
1,12	3,10
0,90	2,71
0,75	2,45

Решение: Кинетика ферментативных реакций описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}, \quad (3)$$

где K_m и V_{\max} – кинетические параметры, отражающие механизм действия фермента, $[S]_0$ – концентрация субстрата.

Для определения параметров этого уравнения удобнее использовать уравнение Лайнуивера – Берка:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}. \quad (4)$$

Преобразуем экспериментальные данные:

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	$\frac{1}{[S]_0}, \text{ М}^{-1}$	$v_0 \cdot 10^7, \text{ М/с}$	$\frac{1}{[v]_0} \cdot 10^{-6} \text{ с} \cdot \text{ М}^{-1}$
2,24	446	4,31	2,29

1,49	671	3,52	2,84
1,12	893	3,10	3,22
0,90	1111	2,71	3,69
0,75	1333	2,45	4,08

$$\frac{1}{[S]_0} = \frac{1}{2,24 \cdot 10^{-3}} = 446 \text{ M}^{-1}$$

$$\frac{1}{[v]_0} = \frac{1}{4,37 \cdot 10^{-7}} = 2,29 \cdot 10^6 \text{ c} \cdot \text{M}^{-1}$$

Построим зависимость в координатах $\frac{1}{[v]_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$

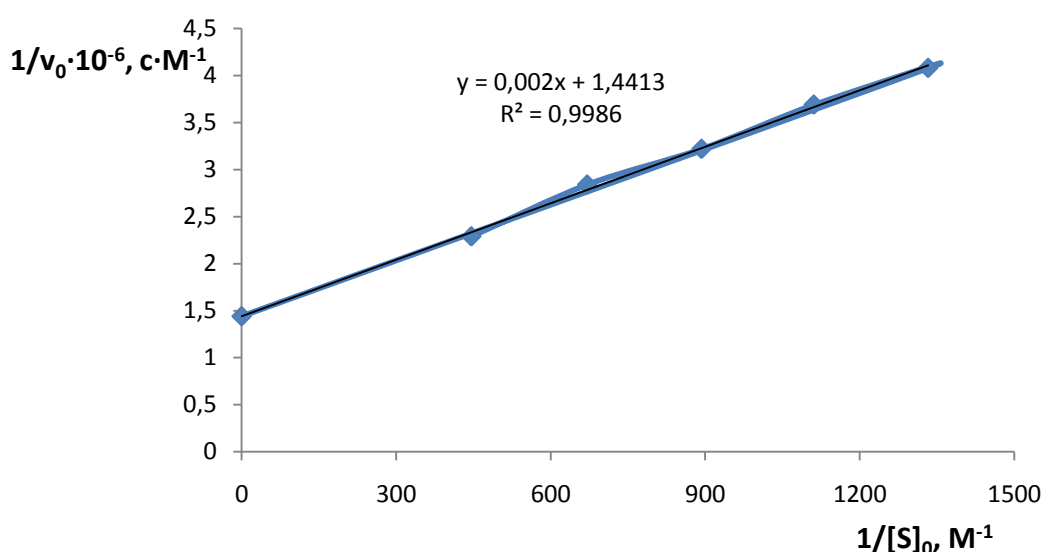


Рисунок 14. Зависимость в координатах $\frac{1}{[v]_0} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$

Значит, $\frac{K_m}{v_{\max}} = 2 \cdot 10^3 \text{ c}$, $\frac{1}{v_{\max}} = 1,4413 \cdot 10^6 \text{ c} \cdot \text{M}^{-1}$

Следовательно, $K_m = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $v_{\max} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$

Ответ: $K_m = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $v_{\max} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$

Задачи к разделу «Химическая кинетика»

1. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, концентрации веществ А и В равны 6 моль/л. Константа скорости реакции равна $5,95 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Вычислите скорость химической реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 25 % вещества В.

2. В реакции 2-го порядка $A + B \leftrightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 0,5 и 2,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при $[A] = 0,1$ моль/л меньше начальной скорости.

3. Разложение иодоводорода $HI(g) = 1/2H_2(g) + 1/2I_2(g)$ на золотой поверхности - реакция нулевого порядка. За 1 с концентрация иодоводорода уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода 0,400 М.

4. Гидролиз некоторого гормона - реакция 1-го порядка с константой скорости $0,125 \text{ лет}^{-1}$. Чему станет равна концентрация 0,01 М раствора гормона через 1 месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.

5. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = [B]_0 = 0,050$ моль/л. Через 1 ч концентрация вещества A уменьшилась до 0,020 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада веществ.

6. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,050$ моль/л и $[B]_0 = 0,080$ моль/л. Через 1 ч концентрация вещества A уменьшилась до 0,020 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

7. При изучении кинетики гидролиза сахарозы были получены следующие данные:

t, мин	0	30	90	130	180
$[C_{12}H_{22}O_{11}]$, М	0,500	0,451	0,363	0,315	0,267

Определите порядок реакции и константу скорости дифференциальным и интегральным методом.

8. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

9. С помощью правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится через 15 минут, если при 20 °С на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.

10. Вычислите энергию активации спиртового брожения глюкозы в растворе в интервале 30 -70 °С, если температурный коэффициент равен 2.

11. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж/моль. При температуре 21 °С молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5 °С? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

12. При разложении оксида азота (II) в газовой фазе при разных температурах получены следующие константы скорости реакции. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

t, °С	350	375	400	425
k, л/моль · с	1,57	3,59	7,73	15,8

13. Энергия активации разложения пероксида водорода составляет 75 кДж/моль. В присутствии коллоидной платины она уменьшается до 49 кДж/моль, а в присутствии каталазы до 23 кДж/моль. Во сколько раз изменит скорость реакции обычный катализатор и фермент при 300К? Принять, что предэкспоненциальный множитель не меняется.

14. Гидролиз сахарозы в кислом растворе характеризуется энергией активации 107 кДж/моль. В присутствии фермента фруктофуранозидазы энергия активации снижается до 40 кДж/моль. Во сколько раз уменьшится период полураспада при 310 К для каталитической реакции.

15. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Найдите максимальную скорость этой реакции.

16. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости гидролиза метилового эфира N – ацетил – L- валина, катализируемого α - химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата:

[S] ₀ , М	$v_0 \cdot 10^6$, М/с
0,200	4,57
0,124	3,84
0,091	3,33
0,071	2,94
0,060	2,71

17. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов составляет 25000 с^{-1} . Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

18. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса – Ментен ($K_m = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), скорость реакции уменьшилась на 60%, концентрация субстрата равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ингибитора $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30% от исходной при той же концентрации ингибитора?

19. При добавлении неконкурентного ингибитора в ферментную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса – Ментен ($K_m = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), скорость реакции уменьшилась на 70%, концентрация субстрата равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация ингибитора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При какой концентрации ингибитора скорость реакции составит 35% от исходной?

1.5 Электрохимия

В этот раздел входит изучение некоторых особенностей растворов электролитов, электролитической проводимости растворов, электрохимических элементов и электродвижущей силы. Электропроводность – величина, обратная сопротивлению. Она характеризует способность вещества проводить электрический ток. Единица измерения Ом^{-1} или См (сименс).

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность слоя раствора длиной 1 см и сечением 1 см^2 . Размерность $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 моль-экв. растворенного вещества; если расстояние между электродами 1 см, то размерность будет $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$.

Разбавление (V) – величина, обратная концентрации; это объем раствора в л (или мл), который содержит 1 моль-экв. растворенного вещества:

$$V = \frac{1}{C_H}. \quad (1)$$

Между χ и λ существует зависимость:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_H} = \chi \cdot V \cdot 1000, \quad (2)$$

где C_H – нормальность раствора, моль-экв./л.

По мере разбавления значение λ стремится к определенному предельному значению λ_∞ , которая зависит только от эквивалентных электропроводностей катиона (λ_+) и аниона (λ_-): $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$.

По отношению λ к λ_∞ для слабых электролитов можно определить степень диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}. \quad (3)$$

Зная степень диссоциации, по закону разбавления Оствальда можно вычислить константу диссоциации (K_δ) слабого электролита:

$$K_\delta = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_H. \quad (4)$$

Если раствор данного вещества подчиняется закону разбавления Оствальда, то вычисленная по последнему уравнению константа диссоциации должна совпадать со значениями K_δ , приведенными в литературе.

Подвижность иона водорода $\lambda_{H^+} = 350 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$. Поэтому подвижность анионов кислот вычисляют по формуле

$$\lambda_{\text{анион}} = \lambda_\infty - 350. \quad (5)$$

Подвижность гидроксид иона $\lambda_{\text{ОН}^-} = 198 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$. Поэтому подвижность катионов оснований вычисляют по формуле

$$\lambda_{\text{катион}} = \lambda_{\infty} - 198. \quad (6)$$

Абсолютные скорости ионов определяют исходя из их подвижности:

$$U_{\text{ион}} = \frac{\lambda_{\text{ион}}}{F}, \quad (7)$$

где $F=96500$ Кл·моль-экв.⁻¹ – число Фарадея; $U_{\text{ион}}$ – абсолютная скорость движения иона, см²·В⁻¹·с⁻¹.

Поскольку у аниона и катиона абсолютные скорости разные, то и доля участия их в общем процессе переноса заряда будет разная. Это можно оценить по значению числа переноса катиона и аниона:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_{\infty}} \text{ и } t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_{\infty}}, \quad (8)$$

где λ_+ , λ_- – подвижности катиона и аниона; t_+ , t_- – числа переноса катиона и аниона.

Гальванический элемент – это устройство, которое преобразует энергию окислительно-восстановительной химической реакции в электрическую энергию. В гальваническом элементе один из электродов является катодом, а другой – анодом.

Катод – электрод, на котором происходит реакция восстановления, а анод – на котором происходит реакция окисления.

Электродные потенциалы вычисляют по уравнению Нернста:

- для электродов 1-го рода

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{катион}}, \quad (9)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал (таблица 4.1); n – число электронов, участвующих в элементарной электродной реакции; $C_{\text{катион}}$ – молярная концентрация ионов металла в растворе.

- для электродов 2-го рода

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{анион}}, \quad (10)$$

где $C_{\text{анион}}$ – молярная концентрация анионов труднорастворимой соли электрода 2-го рода в растворе.

Электродвижущую силу гальванического элемента (э.д.с.) определяют как разницу электродных потенциалов

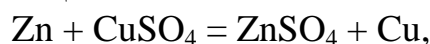
$$\varepsilon = E_2 - E_1, \quad (11)$$

где E_2 – электродный потенциал катода, E_1 – электродный потенциал анода.

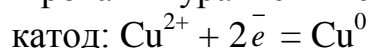
Уравнение токообразующей реакции гальванического элемента записывают как сумму электродных реакций. Например, для гальванического элемента Якоби-Даниеля

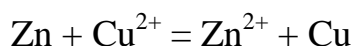
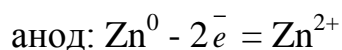


токообразующей является реакция



которая получается после суммирования уравнений электродных процессов:





Последнее уравнение является сокращенным ионным уравнением токообразующей реакции.

Изменение свободной энергии Гиббса в токообразующей реакции связано с э.д.с. гальванического элемента уравнением

$$\Delta G = -n\varepsilon F, \quad (12)$$

где ΔG - изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль-экв; n – число электронов, участвующих в токообразующей реакции; ε - э.д.с. , В; F – число Фарадея.

Перед решением задач необходимо выучить следующие основные понятия:

- 1) электропроводность, удельная и эквивалентная электропроводности, их взаимосвязь, единицы измерения;
- 2) абсолютная скорость движения ионов, подвижности ионов, числа переноса;
- 3) степень и константа диссоциации;
- 4) электродный потенциал;
- 5) стандартный и формальный электродный потенциал;
- 6) ЭДС гальванического элемента;
- 7) константа окислительно – восстановительного процесса.

Знать:

- 1) Закон Кольрауша;
- 2) Закон разбавления Оствальда;
- 3) Механизм возникновения электродного потенциала;
- 4) Устройство гальванических элементов,
- 5) Устройство водородного, каломельного, хлорсеребряного и стеклянного электродов;
- 6) Уравнение Нернста.

Уметь:

- 1) Записывать схемы гальванических цепей;
- 2) Определять направление окислительно – восстановительного процесса;
- 3) Рассчитывать константу окислительно – восстановительного процесса.

Обратить внимание на то, что в окислительно – восстановительной системе общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равняется числу электронов, присоединяемых окислителем.

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 22 °С. Ионное произведение воды при этой температуре равно $1 \cdot 10^{-14}$. $\lambda_{H^+} = 349,8 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{экв}}$, $\lambda_{OH^-} = 198,3 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{экв}}$

Решение: Вода слабый электролит, поэтому существует равновесие $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$, которое описывается константой равновесия $K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$.

С другой стороны, по закону разбавления Оствальда

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot [H_2O]}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 \cdot [H_2O], \text{ значит, } \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \alpha^2 \cdot [H_2O].$$

Для слабых электролитов по уравнению Аррениуса степень диссоциации равна $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda}{\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}}$, поэтому $\lambda = \alpha \cdot (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})$, $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ - закон Кольрауша.

Удельная электропроводность $\chi = \lambda \cdot C \cdot 1000$.

$$\begin{aligned} \chi &= \lambda \cdot [H_2O] \cdot 1000 = \alpha \cdot (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}) \cdot [H_2O] \cdot 1000 = \\ &= 10^{-7} \cdot (349,8 + 198,3) \cdot 10^3 = 5,48 \cdot 10^{-4} \text{ См/м.} \end{aligned}$$

Ответ : $\chi = 5,48 \cdot 10^{-4} \text{ См/м.}$

Пример 2. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $Fe(OH)_3 | Fe^{2+}, OH^-$ по данным для пар

$E^\circ (Fe(OH)_2 | Fe, OH^-) = -0,877 \text{ В,}$

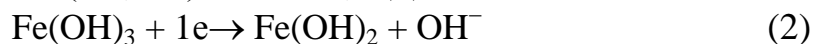
$E^\circ (Fe(OH)_3 | Fe(OH)_2, OH^-) = -0,56 \text{ В,}$

$E^\circ (Fe^{2+} | Fe) = -0,440 \text{ В.}$

Решение: Для каждой пары найдем энергию Гиббса $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$



$$\Delta G_1^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-0,877) = 169234,69 \text{ Дж/моль}$$

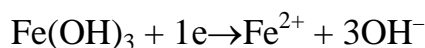
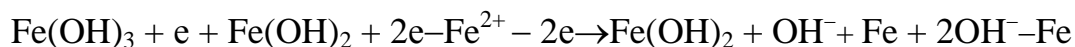


$$\Delta G_2^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot (-0,56) = 54031,6 \text{ Дж/моль}$$



$$\Delta G_3^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-0,44) = 84906,8 \text{ Дж/моль}$$

Для получения полуреакции $Fe(OH)_3 + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3OH^-$ необходимо к уравнению (2) прибавить уравнение (1) и вычесть уравнение (3)



Таким образом, $\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ - \Delta G_3^\circ = 169234,69 + 54031,6 - 84906,8 = 138359,49$ Дж/моль

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} = -\frac{138359,49}{1 \cdot 96485} = -1,43 \text{ В}$$

Ответ: $E^\circ = -1,43 \text{ В}$

Задачи к разделу «Электрохимия»

1. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO₃, AgNO₃ при 25 °С равна соответственно 149,9, 145,0 и 133,4 См·см²·моль⁻¹. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С?

2. Удельная электропроводность 4 % водного раствора серной кислоты при 18 °С равна 0,168 См · см⁻¹, плотность раствора – 1,026 г · см⁻³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

1. Какую долю общего тока переносит ион Li⁺ в водном растворе LiBr при 25 °С, если предельные подвижности ионов лития и брома в водном растворе при данной температуре равны соответственно 36,68 и 78,14 См·см²·моль⁻¹.

2. Константа диссоциации гидроксида аммония равна 1,79·10⁻⁵ моль/л. Рассчитайте концентрацию гидроксида аммония, при которой степень диссоциации равна 0,01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.

3. Эквивалентная электропроводность 1,59·10⁻⁴ моль/л раствора уксусной кислоты при 25 °С равна 12,77 См·см²·моль⁻¹. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора.

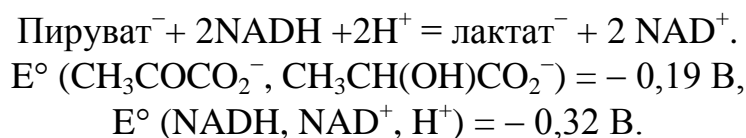
4. Удельная электрическая проводимость водного раствора, содержащего 5% хлорида кальция, равна 6,43 · 10⁻² См/см. Подвижности ионов хлора и кальция соответственно равны 65,5 и 51,0 См · см²/моль. Вычислите температуру, при которой кипит раствор, если плотность раствора 1,039 г/см³, считая раствор предельно разбавленным.

5. Удельная электропроводность чистой воды при 298 К равна 4,0·10⁻⁸ См/см. Определите во сколько раз возрастает электрическая проводимость воды при прибавлении к ней: а) HCl; б) KOH; в) NaCl при условии, что концентрация водных растворов будет равна 1,0 · 10⁻⁵ М. Электролиты при этой концентрации считать диссоциированными нацело и пренебречь взаимодействием ионов. Подвижность ионов взять из справочника.

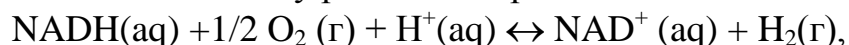
6. Бромная вода – часто используемый в лабораторной практике реактив. Какие из перечисленных ионов можно окислить бромной водой: а) золота (I); б) олова (II); в) кобальта (II)?

$E^\circ (\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+) = +1,41 \text{ В}$; $E^\circ (\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$; $E^\circ (\text{Co}^{2+}, \text{Co}) = -0,29 \text{ В}$.

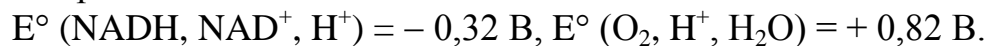
7. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции, если известны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:



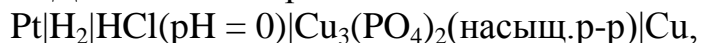
8. Рассчитайте константу равновесия реакции



если при 25 °С и при pH = 7 стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны:



9. Растворимость фосфата меди в воде при 25 °С равна $1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг. Рассчитайте ЭДС элемента при 25 °С



если $E^\circ (\text{H}_2, \text{H}^+, \text{Pt}) = 0 \text{ В}$, $E^\circ (\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$.

10. ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ при 25 °С равна 0,332 В. Чему равен pH раствора HCl? $E^\circ (\text{H}_2, \text{H}^+, \text{Pt}) = 0 \text{ В}$, $E^\circ (\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}) = 0,2224 \text{ В}$.

Раздел 2 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия – наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Она изучает физико – химические свойства высокодисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.

2.1 Поверхностные явления

Здесь рассматриваются явления, происходящие на поверхности раздела фаз в гетерогенных системах. Особенно важную роль в пищевых системах играют процессы, связанные с адсорбционно – десорбционным равновесием.

Поверхностные явления – это физико-химические явления, которые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел.

Образование поверхности раздела фаз требует совершения работы, поэтому оно сопровождается увеличением свободной энергии системы. В поверхностном слое накапливается некоторый избыток энергии – поверхностная энергия Гиббса:

$$G_s = \sigma \cdot S \quad (1)$$

Где σ - поверхностное натяжение, S – площадь поверхности раздела.

Адсорбция относится к процессам, в которых происходит уменьшение поверхностного натяжения. Адсорбция – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества.

Адсорбат – поглощенное вещество, которое находится на поверхности адсорбента.

Адсорбтив – вещество, которое может адсорбироваться на поверхности адсорбента.

Для оценки количества адсорбированного вещества применяют три параметра.

1. Абсолютная адсорбция (A) – общее количество адсорбата на единице поверхностного слоя

$$A = \frac{n}{S}, \quad [A] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}. \quad (2)$$

2. Удельная адсорбция (a) – это количество адсорбата, поглощенного единицей массы адсорбента

$$a = \frac{n}{m}, \quad [a] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}, \quad (3)$$

где n – количество молей адсорбата, моль; m – масса адсорбента, кг.

3. Избыточная (гиббсовская) адсорбция (Γ) – это избыток адсорбата на поверхностном мономолекулярном слое по сравнению с содержанием его в мономолекулярном слое в объеме одной из фаз

$$\Gamma = C_n - C_\phi, \quad [\Gamma] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}, \quad (4)$$

где $C_{\text{п}}$ – концентрация адсорбата на поверхностном мономолекулярном слое, моль/м²; $C_{\text{ф}}$ – концентрация адсорбата в мономолекулярном слое в объеме фазы, моль/м².

Предложено множество уравнений для описания изотермы адсорбции. Но из них наиболее универсальны и чаще используются три уравнения.

1. Уравнение Ленгмюра (И.Ленгмюр, 1917 г.):

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC}, \quad (5)$$

где a – удельная адсорбция при концентрации C , моль/кг; C – молярная концентрация адсорбтива в растворе после установления адсорбционного равновесия, моль/л; a_{∞} – удельная адсорбция при образовании на поверхности насыщенного мономолекулярного слоя, моль/кг; K – константа адсорбционного равновесия, зависящая от природы адсорбента и адсорбтива и от температуры.

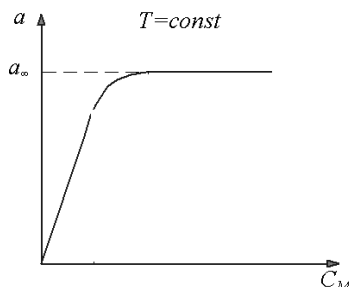


Рисунок 11 Изотерма адсорбции

Для определения параметров K и a_{∞} уравнение 7 преобразуют и получают зависимость

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{1}{a_{\infty}} \cdot C \quad (6)$$

где C – молярная концентрация адсорбтива в растворе после установления адсорбционного равновесия.

Измеряют несколько значений a_i при разных C_i . Строят график зависимости $\frac{C}{a} = f(C)$, который имеет вид прямой линии (рис.2), не проходящей через начало координат. Тангенс угла наклона прямой дает значение $\frac{1}{a_{\infty}}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_{\infty}K}$.

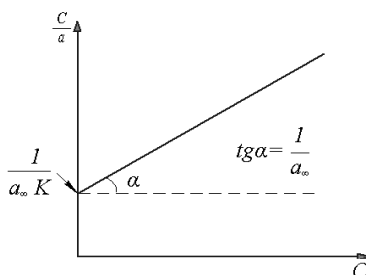


Рисунок 2 Графический способ определения констант уравнения Ленгмюра

2. Уравнение Фрейндлиха (Г.Фрейндлих):

$$a = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (7)$$

где a – удельная адсорбция при данной молярной концентрации C , моль/кг;
 C – молярная концентрация адсорбтива после установления адсорбционного равновесия, моль/л; K и $\frac{1}{n}$ – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива и от температуры.

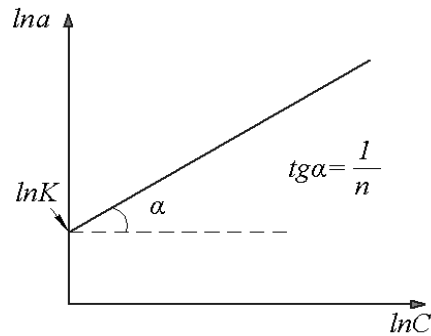


Рисунок 3 Графический способ определения констант уравнения Фрейндлиха

Для определения констант K и n уравнение 7 логарифмируют и получают зависимость

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (8)$$

Проводят несколько опытов, определяя a_i при разных равновесных значениях C_i . Строят график зависимости $\ln a = f(\ln C)$ (рис.2.3). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln K$, а тангенс угла наклона дает значение $\frac{1}{n}$.

3. Уравнение Гиббса (Д.У.Гиббс):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (9)$$

где Γ – избыточная (гиббсовская) адсорбция, моль/м²; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $\frac{d\sigma}{dC}$ – изменение свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения раствора) при изменении концентрации адсорбтива в объеме раствора, (Дж·л)/(м²·моль); C – молярная концентрация адсорбтива в объеме фазы, моль/л.

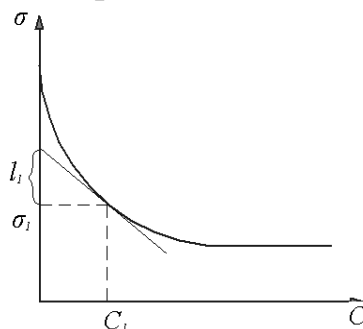


Рисунок 4 Графический метод построения изотермы адсорбции $\Gamma=f(C)$ по зависимости поверхностного натяжения от концентрации

Параметр Γ непосредственно измерить не удастся. Поэтому определяют значения σ_i для нескольких концентраций вещества C_i и строят график зависимости $\sigma = f(C)$. Методика определения избыточной адсорбции Γ_1 для равновесной концентрации C_1 показано на рисунке 4

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{l_1}{C_1} = -\frac{d\sigma}{dC}$$

Подставляя полученное соотношение в уравнение 11, получаем

$$\Gamma_1 = \frac{C_1}{RT} \cdot \frac{l_1}{C_1} = \frac{l_1}{RT}$$

Определив отрезки l_i , отсекаемые касательными, проведенными к зависимости $\sigma = f(C)$ для различных C_i , вычисляют значения соответствующих Γ_i по зависимости

$$\Gamma_i = \frac{l_i}{RT} \cdot \quad (10)$$

По полученным значениям строят изотерму $\Gamma = f(C)$.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции была предложена теорией БЭТ (авторы С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер):

$$a = \frac{a_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{(1 - \frac{p}{p_s})[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}]} \quad (11)$$

где a – удельная адсорбция при равновесном парциальном давлении адсорбтива p ; p_s – давление насыщенных паров над жидким адсорбтивом (в отсутствие адсорбента); C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сконденсированного адсорбата с поверхностью адсорбента; a_{∞} – емкость мономолекулярного слоя.

Для определения параметров a_{∞} и C проводят несколько опытов, измеряя a_i при разных значениях p_i . Преобразуют формулу (11) и приводят ее к виду

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_{\infty}C} + \frac{C-1}{a_{\infty}C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (12)$$

Строят график зависимости $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = f(p/p_s)$ (рис.2.5) Отрезок,

отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_{\infty}C}$, а тангенс угла наклона прямой к оси

абсцисс дает значение $\frac{C-1}{a_{\infty}C}$. По этим двум значениям вычисляют константы

a_{∞} и C . Используя эти константы, можно вычислить удельную адсорбцию a_i при любом заданном значении p_i .

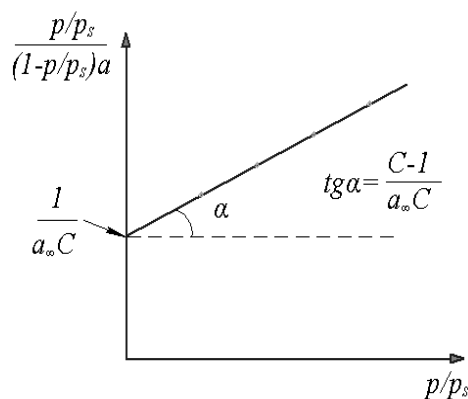


Рисунок 5 Графический метод определения констант уравнения БЭТ

При адсорбции на границе «газ - жидкость» происходит переход вещества либо из объема раствора на его поверхность $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция), либо из поверхности в объем раствора $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция).

Если при увеличении концентрации адсорбтива в растворе происходит понижение поверхностного натяжения жидкости ($d\sigma/dC < 0$), то $\Gamma > 0$. Это говорит о том, что наблюдается положительная избыточная адсорбция и молекулы адсорбтива стремятся выйти из объема раствора на поверхность раздела фаз. Вещества, для которых наблюдается подобное соотношение параметров, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Как правило, они имеют дифильное строение, то есть молекула ПАВ содержит одновременно достаточно большой ($C_{10} \dots C_{20}$) углеводородный радикал, который является гидрофобной частью молекулы, и небольшую полярную группу, являющейся ее гидрофильной частью. Гидрофильную часть молекул ПАВ образуют группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и другие. Молекулы ПАВ из-за дифильного строения хорошо адсорбируются на границе раздела «газ-жидкость». Если растворитель является полярной жидкостью (например, вода), то молекулы ПАВ в поверхностном слое ориентируются так, что полярная группа остается в полярной жидкости, а неполярная группа оказывается обращенной к газовой фазе.

Если с увеличением концентрации адсорбтива происходит повышение поверхностного натяжения раствора ($d\sigma/dC > 0$), то $\Gamma < 0$. Следовательно, в этом случае наблюдается отрицательная избыточная адсорбция. Ионы или молекулы адсорбтива стремятся покинуть поверхность раздела фаз и уйти в объем раствора. Такими поверхностно-инактивными свойствами по отношению к воде обладают низкомолекулярные неорганические электролиты (NaCl , H_2SO_4 и другие).

Способность веществ адсорбироваться на границе раздела жидкость-газ оценивают по параметру поверхностной активности (q), которую определяют из графика $\sigma=f(C)$ при $C \rightarrow 0$:

$$q = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) = \operatorname{tg} \alpha \quad (13)$$

Для ПАВ $q > 0$, а для поверхностно-инактивных веществ $q < 0$.

Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно определить так:

$$S_0 = \frac{1}{N_a \cdot \Gamma_\infty} \quad (14)$$

В полярных и неполярных растворителях дифильные молекулы ПАВ обладают способностью к самоорганизации. В результате такой самоорганизации возникают мицеллы - агрегаты из молекул ПАВ, которые в мицелле расположены не хаотически, а упакованы определенным образом. Число молекул ПАВ в составе мицеллы называется числом ассоциации n .

Образование мицелл происходит только при достижении определенной концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Ниже ККМ растворы ПАВ представляют собой молекулярно-ионную ДС, а при концентрациях выше ККМ – коллоидную систему. ККМ – это минимальная молярная концентрация ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Значение ККМ зависит от различных факторов: строения и длины углеводородной цепи, характера полярной группы, температуры и наличия примесей (особенно электролитов). Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала ККМ уменьшается. Аналогичное действие оказывает и понижение температуры. Добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ ионогенного ПАВ, но не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного ПАВ.

ККМ можно определять по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности, по изменениям в зависимости от концентрации осмотического давления, поверхностного натяжения, электропроводности раствора и его оптических характеристик. При переходе от истинного раствора к коллоидному раствору изменяется число и размер частиц в ДС, что приводит к появлению на графике «свойство-концентрация» точки излома. По концентрации, соответствующей точки излома, находят значение ККМ (рис.2.6).

Перед решением задач необходимо выучить:

- 1) Поверхностная энергия, поверхностное натяжение;
- 2) Адсорбция, виды адсорбции, количественная характеристика адсорбции, изотерма адсорбции;
- 3) Основные уравнения, описывающие процесс адсорбции;

- 4) Поверхностная активность вещества, поверхностно – активные и поверхностно – неактивные вещества (ПАВ и ПИВ);
- 5) ККМ, методы определения ККМ.

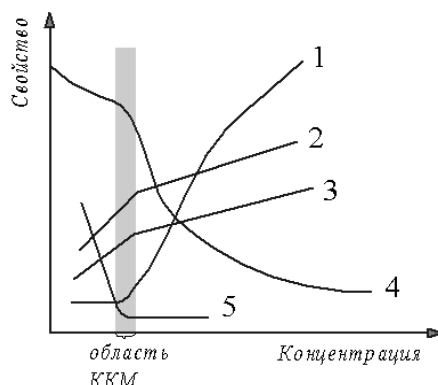


Рисунок 6 Изменение свойств ПАВ в зависимости от концентрации:

1 –показатель мутности; 2 – показатель преломления; 3 – осмотическое давление; 4 – эквивалентная электропроводность; 5 – поверхностное натяжение

Примеры решения задач

Пример 1: Определите энергию Гиббса поверхности капле водяного тумана массой 4 г при 293 К, если поверхностное натяжение воды 72,7 мДж/м², плотность воды 0,998 г/см³, дисперсность частиц 50 мкм⁻¹.

Решение: энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению:

$$G_S = \sigma \cdot S$$

Связь между удельной поверхностью $S_{уд}$, площадью поверхности S , объемом дисперсной фазы V и дисперсностью частиц D выражается соотношением:

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = 6D$$

Таким образом, $S = 6 \cdot D \cdot V = 6 \cdot D \cdot m / \rho$.

Итак,

$$\begin{aligned} G_S &= \sigma \cdot S = \sigma \cdot \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{998} \\ &= 87,4 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} \end{aligned}$$

Ответ: $G_S = 87,4 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$

Пример 2: Количество этилена (273К, 1атм), адсорбированное на 1 г угля при 298 К и различном давлении следующее:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	2,0	4,27	10,57	29,5	91,5
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{г}$	10,4	20,8	30,5	42,4	55,2

Какое из уравнений Ленгмюра или Фрейндлиха лучше описывает данный процесс?

Решение: опишем данный процесс с помощью уравнения Фрейндлиха.

По определению удельная адсорбция – количество моль адсорбата, поглощенного единицей массы адсорбента

$$a = \frac{n}{m}$$

По условию н.у., поэтому $a = \frac{V}{V_m} = \frac{10,4 \cdot 10^{-6}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 0,46 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{г}}$

Уравнение Фрейндлиха $a = K \cdot P^{1/n}$

В логарифмическом виде $\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln P$

Исходные данные представим в следующем виде:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	2,0	4,27	10,57	29,5	91,5
$\ln P$	7,6	8,36	9,27	10,29	11,42
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{Г}$	10,4	20,8	30,5	42,4	55,2
$a \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{Г}$	4,6	9,3	13,6	18,9	24,6
$\ln a$	-7,68	-6,98	-6,6	-6,27	-6,00

Построим зависимость в координатах $\ln a = f(\ln P)$ (рис.6)

Параметры уравнения Фрейндлиха $K = 2,49 \cdot 10^{-5}$, $1/n = 0,42$.

Опишем данный процесс в рамках уравнения Ленгмюра

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot p}$$

Преобразованное уравнение Ленгмюра

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{a_{\infty}} \cdot P$$

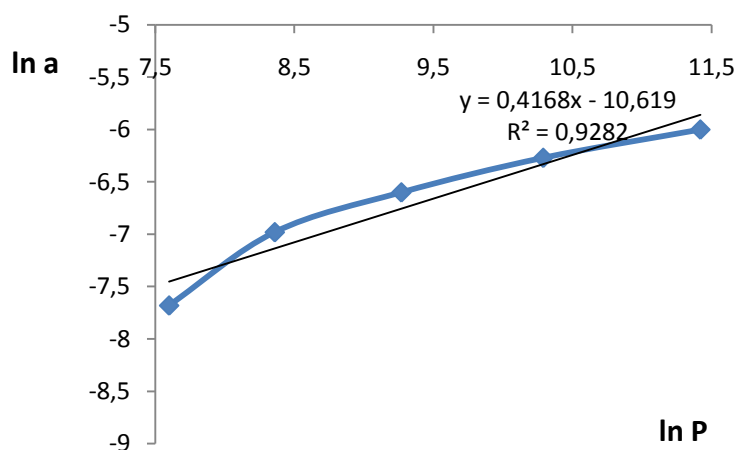


Рисунок 7. Описание экспериментальных данных в рамках уравнения Фрейндлиха

Исходные данные представим в следующем виде:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	2,0	4,27	10,57	29,5	91,5
$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{Г}$	10,4	20,8	30,5	42,4	55,2
$a \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{Г}$	4,6	9,3	13,6	18,9	24,6
$\frac{P}{a} \cdot 10^{-7}, \text{ Па} \cdot \text{Г}/\text{моль}$	0,43	0,46	0,78	1,56	3,72

$$\frac{P}{a} = \frac{2 \cdot 10^3}{4,6 \cdot 10^{-4}} = 0,43 \cdot 10^7 \frac{\text{Па} \cdot \text{Г}}{\text{моль}}$$

Построим зависимость в координатах $\frac{P}{a} = f(P)$ (рис.7)

Параметры уравнения Ленгмюра

$$\frac{1}{a_{\infty}} = 0,0369 \cdot 10^4 \text{ Г}/\text{моль}$$

$$\frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = 0,3723 \cdot 10^7 \text{ Па} \cdot \text{Г}/\text{моль}$$

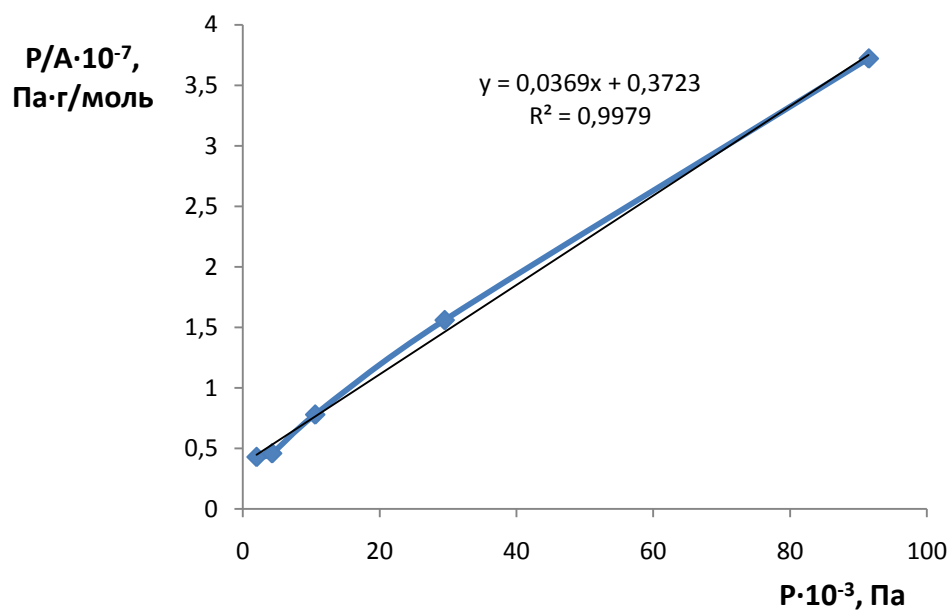


Рисунок 8. Описание экспериментальных данных в рамках уравнения Ленгмюра

Найдем величину удельной адсорбции по уравнению Фрейндлиха и по уравнению Ленгмюра:

$P \cdot 10^{-3}$, Па	$a = K \cdot P^{1/n}$	$a = \frac{a_{\infty} \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot p}$	$a_T \cdot 10^4$, моль/Г
	$K = 2,44 \cdot 10^{-5}$, $1/n = 0,42$.	$a_{\infty} = 27,1 \cdot 10^{-4}$ моль/Г $K = 9,9 \cdot 10^{-5} 1/\text{Па}$	
	$a \cdot 10^4$, моль/Г	$a \cdot 10^4$, моль/Г	
2,0	5,9	4,5	4,6
4,27	8,2	8,1	9,3
10,57	12,0	13,9	13,6
29,5	18,4	20,2	18,9
91,5	29,6	24,4	24,6

Построим изотермы адсорбции $a = f(P)$

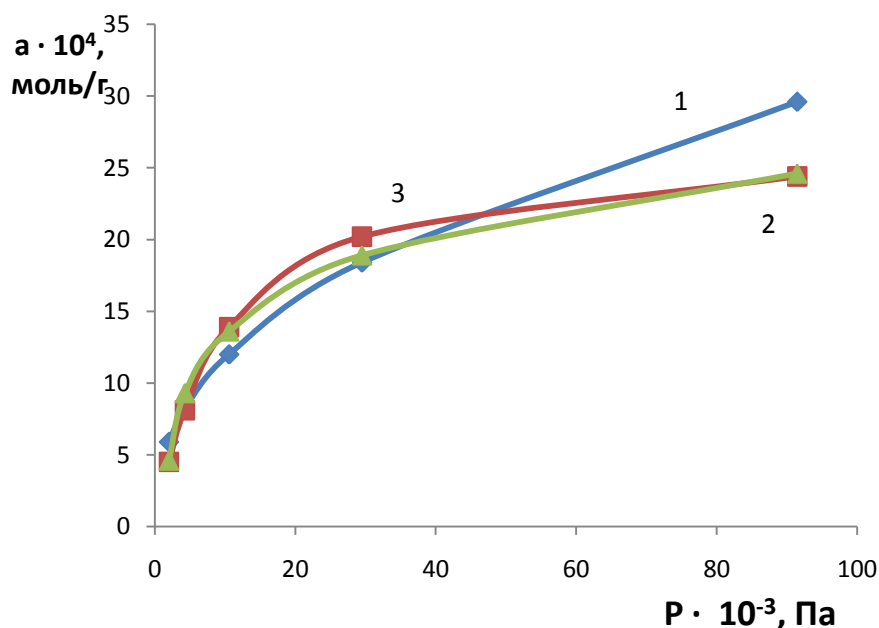


Рисунок 9 Изотерма адсорбции: 1 – уравнение Фрейндлиха, 2 – уравнение Ленгмюра, 3 – экспериментальная

Как видно, уравнение Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции этилена на поверхности угля.

Ответ: уравнение Ленгмюра.

Задачи к разделу «Поверхностные явления»

1. Определите поверхностную энергию 5 г тумана воды при температуре 25°C , если дисперсность частиц составляет 60 мкм^{-1} .

3. Вычислите коэффициент растекания по воде для бензола и анилина, если работа когезии для бензола равна $0,0577 \text{ Дж/м}^2$, для анилина – $0,0832 \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии соответственно $0,0666$ и $0,1096 \text{ Дж/м}^2$.

4. Вычислите коэффициент растекания олеиновой кислоты по поверхности воды при 20°C . Поверхностное натяжение воды, кислоты и межфазное натяжение соответственно равны $0,0728$, $0,0323$ и $0,0160 \text{ Дж/м}^2$. Будет ли кислота растекаться по поверхности воды ?

5. Работа когезии воды $W_k = 145,5 \cdot 10^{-30} \text{ Дж/м}^2$. Краевой угол смачивания тефлона, граничащего одновременно с воздухом и водой, $\theta = 120^{\circ}$. Чему равна работа адгезии на границе тефлон – вода?

6. Чему равен краевой угол смачивания парафина, граничащего одновременно с воздухом и водой, если работа когезии воды $W_k = 145,5 \cdot 10^{-30} \text{ Дж/м}^2$, а работа адгезии на границе парафин – вода $W_a = 58,76 \cdot 10^{-30} \text{ Дж/м}^2$?

7. Объем бутадиена, адсорбированного на 1 г катализатора при 15°C , зависит от давления следующим образом

Р, Торр	50	150	250	350	450
---------	----	-----	-----	-----	-----

$V_a, \text{ см}^3$	9,6	25,6	40,3	54,4	68,1
---------------------	-----	------	------	------	------

Какое уравнение – Ленгмюра или Фрейндлиха – лучше описывает полученные экспериментальные данные? Определите параметры этих уравнений.

4. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, площадь сечения одной молекулы $49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

p/p_s	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
$a, \text{ моль/кг}$	0,40	0,55	0,68	0,83	0,98	1,20

5. Рассчитайте величину предельной адсорбции жирных кислот, если известно, что площадь поверхностного слоя, приходящаяся на одну молекулу для всего гомологического ряда составляет $2,05 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

6. Величина предельной адсорбции *n*-толуидина на границе раствор – воздух составляет $6,54 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2$, а на границе раздела вода – бензол $6,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2$. Определите площадь поперечного сечения молекулы ПАВ. Влияет ли природа границы раздела фаз на расположение молекул ПАВ в поверхностном слое?

2.2 Дисперсные системы

Дисперсная система (ДС) – это гетерогенная многофазная система, одна из фаз которой представляет собой непрерывную дисперсионную среду, а другие фазы равномерно распределены в ней в виде мелких частиц.

Для количественной характеристики дисперсных систем применяют 4 параметра:

1. Поперечный размер частиц дисперсной фазы $[d] = \text{см}$ или м (для шарообразных – это диаметр; для куба – длина ребра; для цилиндрических – диаметр цилиндра; для пластинчатых – толщина пластинки).

2. Степень дисперсности (D) – величина обратная поперечному размеру:

$$D = \frac{1}{d}, \quad [D] = \text{см}^{-1} \text{ или } \text{м}^{-1} \quad (1)$$

Физический смысл дисперсности – это количество частиц, которые умещаются по поперечному размеру в 1 см или в 1 м.

3. Удельная поверхность – это площадь поверхности частиц дисперсной фазы, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы или на единицу массы дисперсной фазы:

$$S_{y\phi} = \frac{S_{\phi.ф.}}{V_{\phi.ф.}}, \quad [S_{y\phi}] = \text{см}^{-1} \text{ или } \text{м}^{-1}$$

$$S_{y\phi} = \frac{S_{\phi.ф.}}{m_{\phi.ф.}}, \quad [S_{y\phi}] = \frac{\text{см}^2}{\text{г}} \text{ или } \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}. \quad (2)$$

Удельную поверхность $[S_{уд}, \frac{м^2}{кг}]$ можно выразить через поперечный размер частиц:

а) для сферической частицы (d – диаметр сферической частицы (м), ρ – плотность сферической частицы ($кг/м^3$)):

$$S_{уд} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad (3)$$

б) для цилиндрической частицы (d – диаметр цилиндра (м), ρ – плотность цилиндрической частицы ($кг/м^3$)):

$$S_{уд} = \frac{4}{d \cdot \rho} \quad (4)$$

в) для пластинчатой частицы (d – толщина пластинчатой частицы (м), ρ – плотность пластинчатой частицы ($кг/м^3$)):

$$S_{уд} = \frac{1}{d \cdot \rho} \quad (5)$$

Получение дисперсных систем осуществляется методами конденсации и диспергирования. В основе этих методов лежат два противоположных процесса – агрегация более мелких частиц (конденсация) и дробление более крупных частиц (диспергирование), приводящих к единому результату – образованию дисперсных систем.

Диспергирование характеризуется степенью раздробленности, или степенью диспергирования. Она определяется отношением размеров исходного продукта и частиц дисперсной фазы полученной системы:

$$\alpha = \frac{d_n}{d_k}, \quad (1)$$

где d_n, d_k – диаметр частиц до и после диспергирования.

$$\alpha = \frac{B_n}{B_k}, \quad (2)$$

где B_n, B_k – площадь поверхности частиц до и после диспергирования.

$$\alpha = \frac{V_n}{V_k}, \quad (3)$$

где V_n, V_k – объем частиц до и после диспергирования.

Таблица 2.1 Выражения концентрации дисперсной фазы

Концентрация	Определение	Единицы измерения
Численная – $v_{ч}$	Число частиц N в единице объема дисперсной системы	$м^{-3}$

	$(V_{ДС}), v_c = \frac{N}{V_{ДС}}$	
Массовая – v_M	Масса дисперсной фазы ($m_{ДФ}$) в единице объема дисперсной системы ($V_{ДС}$), $v_M = \frac{m_{ДФ}}{V_{ДС}};$	кг/м ³
Объемная – $v_{об}$	Объем дисперсной фазы ($V_{ДФ}$), приходящийся на единичный объем дисперсной системы, $v_{об} = \frac{V_{ДФ}}{V_{ДС}} \cdot 100\%$	безразмерная

. Степень диспергирования может выражаться в единицах размера (1), площади поверхности (2) или объема (3) частиц дисперсной фазы, т.е. может быть линейной, поверхностной или объемной.

Свойства дисперсных систем в значительной степени определяются концентрацией и диапазоном размеров частиц дисперсной фазы. Для характеристики трехмерной дисперсной фазы применяют численную, массовую или объемную концентрации (таблица 2.1).

Для перевода численной концентрации в массовую используют формулу (6), где V_1 – объем одной частицы (м³), ρ – плотность материала частиц (кг/м³):

$$v_M = V_1 \cdot \rho \cdot v_c \quad (9)$$

Коллоидные системы различают по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой: лиофобные золи характеризуются слабым взаимодействием; лиофильные золи – сильным взаимодействием

Лиофобные золи имеют мицеллярное строение.

Мицелла в целом электронейтральная частица и состоит из:

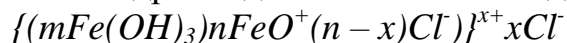
а) электронейтрального ядра, представляющего собой агрегат молекул низкомолекулярных соединений или микрокристалл (например, $mFe(OH)_3$, где $m = 20 \dots 500$);

б) адсорбционного слоя, в который входят с большим суммарным количеством зарядов потенциалопределяющие ионы и с меньшим суммарным количеством зарядов - противоионы (например, $nFeO^+(n-x)Cl^-$, где $nFeO^+$ - потенциалопределяющие ионы, $(n-x)Cl^-$ - противоионы);

в) диффузного слоя, включающего в себя такое дополнительное количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации зарядов имеющихся в мицелле потенциалопределяющих ионов (например, xCl^-).

Таким образом, вокруг ядра находится двойной электрический слой, один слой которого образован потенциалопределяющими ионами, а другой - противоионами. Одна часть противоионов находится в адсорбционном слое, а другая часть – в диффузном слое.

Формулу мицеллы золя гидроксида железа имеет вид:



Та часть мицеллы, которая находится внутри фигурных скобок, называется гранулой. Таким образом, гранула представляет собой компактную частицу, состоящую из ядра и ионов адсорбционного слоя. В различных условиях гранула ведет себя как единое целое, то есть ионы адсорбционного слоя прочно прикреплены к ядру. По этой причине поведение коллоидных систем определяется величиной заряда ядра – электрокинетическим потенциалом (другие названия дзета- потенциал, ζ - потенциал).

Способность дисперсных систем сохранять свой состав неизменным, когда концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени, называется устойчивостью. Различают два вида устойчивости: седиментационную и агрегативную. Седиментационная устойчивость определяется способностью противодействовать оседанию частиц. Под агрегативной устойчивостью подразумевают сохранение межфазовой поверхности. Она определяется способностью дисперсных систем противодействовать слипанию частиц. Коагуляция – укрупнение частиц, происходит при нарушении агрегативной и седиментационной устойчивости. Коагуляция лиофобных дисперсных систем может происходить в результате различных внешних воздействий, например, под действием ультразвука, электрического поля, при добавлении электролитов. Коагуляция под действием электролитов подчиняется эмпирическому правилу Шульце – Гарди: коагуляцию вызывает не весь электролит, а только тот ион, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы, и коагулирующая способность электролита тем выше, чем выше заряд коагулирующего иона. Порог коагуляции C_k - наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция. В соответствии с правилом Дерягина – Ландау (обоснование правила Шульце - Гарди) порог коагуляции обратно пропорционален заряду z противоионов в шестой степени, т.е.

$$C_k = \frac{const}{z^6} \quad (7)$$

К лиофильным системам относятся растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 а. е. м. до несколько миллионов. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах. Такие огромные молекулы часто называют макромолекулами.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую молекулярную массу, среднегидродинамические молекулярные массы.

Для определения среднечисловой молекулярной массы используют метод концевых групп и термодинамические методы – эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия.

Для определения среднемассовой молекулярной массы применяются методы светорассеяния и седиментационного равновесия.

Для характеристики молекулярных масс полимеров также применяют среднегидродинамические молекулярные массы. Их определяют вискозиметрическим \overline{M}_η , седиментационным \overline{M}_s и диффузионными методами \overline{M}_D .

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций, она зависит от природы и температуры растворителя, от условий определения. Для растворов ВМС различают относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость.

Относительная вязкость ($\eta_{отн}$) – это отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η_0 :

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (10)$$

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ – относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{отн} - 1 \quad (11)$$

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов от концентрации обычно удовлетворительно описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k \cdot [\eta]^2 \cdot c, \quad (12)$$

где $\frac{\eta_{уд}}{c}$ – приведенная вязкость; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; k – константа Хаггинса, она зависит от природы растворителя и не зависит от молекулярной массы полимера, в «хороших» растворителях $k = 0,2 - 0,3$; c – концентрация раствора.

При $c \rightarrow 0$ (в разбавленных растворах):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) \quad (13)$$

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера (M). Связь между $[\eta]$ и M обычно выражается эмпирическим уравнением Марка – Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (14)$$

где K и α – константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Для решения задач необходимо разобрать следующие вопросы:

1) Дисперсные системы, их классификация, виды концентраций;

- 2) Седиментационная и агрегативная устойчивость;
- 3) Правило Панета – Фаянса;
- 4) Строение мицеллы лиофобного золя;
- 5) Коагуляция, порог коагуляции, коагулирующая способность электролита, правило Шульце – Гарди, правило Дерягина - Ландау;
- 6) Свойства дисперсных систем;
- 7) Относительная вязкость, удельная вязкость, приведенная вязкость, характеристическая вязкость;
- 8) Уравнение Марка – Хаувинка.

Примеры решения задач

Пример 1. Дана дисперсная система с массой дисперсной фазы m , плотностью дисперсной фазы ρ , с частицами дисперсной фазы определенной формы и размера: радиусом шаровидной частицы r и l – длина ребра куба. Рассчитайте дисперсность системы D и удельную поверхность $S_{уд}$, объем V_0 , площадь S_0 , m_0 одной частицы, общую поверхность всех частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

№	ДФ	ДСр	Форма частиц	r (l), м	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	m , кг
1	вода	воздух	шар	$2 \cdot 10^{-7}$	0,997	5

Решение: рассмотрим дисперсную систему туман – капельки воды в атмосфере воздуха.

Дисперсность системы D – величина, обратная размеру частиц, для сферических частиц это диаметр сферы, для кубических – ребро куба.

$$D = \frac{1}{2r} = \frac{1}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-7}} = 0,25 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

Удельная поверхность частицы $S_{уд}^m = \frac{k \cdot D}{\rho}$, где k – коэффициент формы.

Для сферических и кубических частиц $k = 6$, для волокон $k = 4$, для пленок $k = 2$.

$$S_{уд}^m = \frac{6 \cdot D}{\rho} = \frac{6 \cdot 0,25 \cdot 10^7}{997} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$$

$$S_{уд}^V = k \cdot D = 6 \cdot D = 6 \cdot 0,25 \cdot 10^7 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

Рассчитаем параметры капельки воды

$$V_0 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-7})^3 = 3,35 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3$$

$$S_0 = 4\pi \cdot r^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-7})^2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$$

$$m_0 = \rho \cdot V_0 = 997 \cdot 3,35 \cdot 10^{-20} = 3,34 \cdot 10^{-17} \text{ кг.}$$

Рассчитаем общую поверхность частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

1 способ

$$S = S_{\text{уд}}^V \cdot V$$

V – объем всех частиц

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5}{997} = 0,005 \text{ м}^3$$

$$S = 1,5 \cdot 10^7 \cdot 0,005 = 7,5 \cdot 10^4 \text{ м}^2$$

$$\text{Число частиц } N = \frac{V}{V_0} = \frac{0,005}{3,35 \cdot 10^{-20}} = 1,5 \cdot 10^{17}$$

2 способ

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{5}{3,37 \cdot 10^{-17}} = 1,5 \cdot 10^{17}$$

$$S = S_0 \cdot N = 5 \cdot 10^{-13} \cdot 1,5 \cdot 10^{17} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ м}^2$$

Пример 2: Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\overline{\Delta x^2}$ частицы гидрозоля за время $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура опыта 293 К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Решение: Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} = \frac{8,314 \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Среднеквадратичный сдвиг частицы $\overline{\Delta x^2}$ за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна – Смолуховского:

$$\overline{\Delta x^2} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм.}$$

Ответ: $D = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $\overline{\Delta x^2} = 9,26 \text{ мкм}$.

Пример 3: Вычислите радиус частиц золя AgI, если коэффициент диффузии частиц при температуре 298 К равен $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а вязкость дисперсионной среды равна 1,0 мПа·с.

Решение: найдем радиус частиц золя:

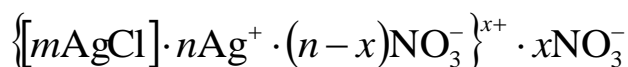
$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 10^{-6} \cdot 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,819 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Ответ: $r = 0,18 \text{ нм}$

Пример 4: при электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение: из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что гранула мицеллы заряжена положительно.

Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:



Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация NaCl должна быть меньше концентрации AgNO₃, т.е. меньше 0,005 М.

Ответ: меньше 0,005 М.

Пример 5: Рассчитать пороговые концентрации электролитов Na₂SO₄ с $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ моль/л}$ и KCl с $c(\text{KCl}) = 2 \text{ моль/л}$, если для коагуляции 10 мл золя потребовалось соответственно 2,8 и 0,7 мл указанных электролитов. Сделать вывод о знаке заряда гранулы золя.

Решение: рассчитаем пороговые концентрации:

$$c_{\text{ПК}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,01 \cdot 2,8}{10 + 2,8} = 0,00219 \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{ПК}}(\text{KCl}) = \frac{2 \cdot 0,7}{10 + 0,7} = 0,131 \text{ моль/л.}$$

Так как $c_{\text{ПК}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) < c_{\text{ПК}}(\text{KCl})$, то правило Шульце-Гарди выполняется для отрицательных ионов (анионов): с увеличением заряда иона

пороговая концентрация уменьшается, следовательно, коагуляцию вызывают отрицательные ионы. Золь заряжен положительно.

Ответ: золь заряжен положительно.

Пример 6. Определить молярную массу целлюлозы, растворенной в гексане, если константы уравнения Штаудингера равны: $K = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$, $\alpha = 0,66$ и характеристическая вязкость равна $0,8 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Решение: находим молярную массу полимера:

$$M = \sqrt[0,66]{\frac{0,8}{1,8 \cdot 10^{-4}}} = 336500 \text{ кг/моль}.$$

Ответ: молярная масса целлюлозы 336500 кг/моль

Задачи к разделу «Дисперсные системы»

1. Рассчитать удельную поверхность дисперсной фазы сферической, цилиндрической и пластинчатой формы, если диаметр сферы и цилиндра, а также толщина пленки составляет 10 мкм , а плотность вещества дисперсной фазы – $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2. Вычислите суммарную поверхность 250 г угольной пыли с диаметром частиц $6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Плотность угля равна $1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3. Дана дисперсная система с массой дисперсной фазы m , плотностью дисперсной фазы ρ , с частицами дисперсной фазы определенной формы и размера: радиусом шаровидной частицы r и l – длина ребра куба. Рассчитайте дисперсность системы D и удельную поверхность $S_{уд}$, объем V_0 , площадь S_0 , m_0 одной частицы, общую поверхность всех частиц S и число частиц N в дисперсной системе.

№	ДФ	ДСр	Форма частиц	$r (l), \text{ м}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$m, \text{ кг}$
1	пыль мучная	воздух	шар	$5 \cdot 10^{-5}$	0,82	8
2	масло растительное	вода	шар	$4 \cdot 10^{-6}$	0,92	4
3	пудра сахарная	воздух	шар	$6 \cdot 10^{-5}$	0,85	5
4	сера	вода	куб	$2 \cdot 10^{-8}$	2,07	1
5	пыль угольная	воздух	куб	$6 \cdot 10^{-5}$	1,8	8

4. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении талька, полагая, что размер частиц талька и материала, из которого его производят, равен соответственно $3,0 \cdot 10^{-6}$ м и $5,0 \cdot 10^{-3}$ см соответственно.

5. Вычислите дисперсность и удельную поверхность сахарного песка/сахарной пудры (плотность $1,580$ г/м³) полагая, что частицы имеют сферическую форму, если средний радиус частиц:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Средний радиус частиц r , (мм)	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,225

Постройте график зависимости « $S_{уд} - r$ » и сделайте вывод, как изменяется величина удельной поверхности по мере измельчения порошка.

6. Размер частиц рисового крахмала 10 мкм, а картофельного – около 20 мкм. У какого крахмала выше удельная поверхность?

7. Содержание жира в молоке 3,2 %. Определить объем дисперсной фазы в упаковке вместимостью 1 л и численную концентрацию дисперсной фазы, если диаметр жировых капель равен 90 мкм. Чему равна численная концентрация в расчете на 1 м³?

8. Массовая концентрация мучной пыли в воздухе рабочей зоны мукомольных помещений составляет 5 мг/м³. Определить численную концентрацию мучной пыли, если средний диаметр частиц составляет 4 мкм, а их плотность $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³.

9. В соусах диаметр капель эмульсии масла при ручном взбалтывании составляет 20 мкм, а при машинном перемешивании – 5 мкм. Определить дисперсность, удельную поверхность дисперсной фазы, а также отношение этих величин, если плотность масла равна 950 кг/м³.

10. Для получения золя хлорида серебра AgCl смешали 12 мл 0,02 н раствора хлорида калия KCl со 100 мл 0,05 н раствора нитрата серебра AgNO₃. Написать формулы мицеллы этого золя. Какой из электролитов будет иметь меньший порог коагуляции – хлорид магния MgCl₂ или сульфат калия K₂SO₄.

11. Какой объем 0,005 н раствора нитрата серебра AgNO₃ надо прибавить к 25 мл 0,016 н раствора иодида калия KI, чтобы получить отрицательно заряженный золь иодида серебра AgI? Написать формулы мицеллы золя.

12. В три колбы было налито по 20 мл золя гидроксида железа Fe(OH)₃. Для коагуляции данного золя потребовалось добавить: в первую колбу – 2,1 мл 1 н раствора хлорида калия KCl, во вторую – 12,5 мл 0,01 н раствора сульфата натрия Na₂SO₄, а в третью – 7,4 мл 0,001 н раствора фосфата натрия Na₃PO₄. Используя правило Дерягина – Ландау вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда золя.

13. Мыло образует в воде мицеллы, радиус которой равен 12,5 нм. Определите коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если вязкость раствора равна $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

14. Определите коэффициент диффузии мицелл стеарата натрия в воде при 313 К и среднем радиусе мицелл $125 \cdot 10^{-10}$ м. Вязкость среды $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с, постоянная Больцмана $1,33 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

15. Определить размер яичного альбумина, находящихся в воде при 293 К, если коэффициент диффузии равен $7,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с, а вязкость воды равна 10^{-3} Па·с.

16. Определите электрокинетический потенциал суспензии кварца в воде. При электрофорезе частицы перемещаются к аноду; смещение границы составило $7 \cdot 10^{-3}$ м за 200 с, $E = 12 \cdot 10^2$ В/м, $\epsilon = 81$; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

17. Рассчитать электрофоретическую подвижность частиц карбоната стронция в воде, если электрокинетический потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза, равен $50 \cdot 10^{-3}$ В; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $E = 4 \cdot 10^2$ В/м; $\epsilon = 81$; $r = 2 \cdot 10^{-8}$ м; $k = 1,5 \cdot 10^8$ м⁻¹.

18. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.

19. Рассчитать скорость электроосмоса для коллоидного раствора $BaSO_4$ через кварцевую мембрану, если известно, что ξ – потенциал, рассчитанный по скорости электрофореза частиц дисперсной фазы равен $45 \cdot 10^{-3}$ В, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $E = 2 \cdot 10^2$ В/м, $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А, $\chi = 2 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹.

20. Вычислить ξ – потенциал золя AgI. Процесс электроосмоса характеризовался следующими данными: сила тока $I = 4 \cdot 10^{-2}$ А, время переноса $1,5 \cdot 10^{-8}$ м³ раствора $\tau = 13,8$ с, удельная электропроводность среды $\chi = 1,9 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, вязкость $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², диэлектрическая проницаемость 81.

21. Мыло образует в воде мицеллы, радиус которых равен 12,5 нм. Определите коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если вязкость раствора равна $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

22. Оцените поверхностную активность лаурилсульфата на границе его водного раствора с воздухом, если известно, что при ККМ, равной 0,015 моль/л, поверхностное натяжение составляет 30 мДж/м². Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м².

23. Для растворов этилцеллюлозы в анилине методом капиллярной вискозиметрии получены следующие данные:

Концентрация раствора С, кг/м ³	0	1,0	1,75	2,5	3,25	4,0
Время истечения τ , с	142,3	176,4	217,0	266,9	334,4	403,9

Рассчитайте значения относительной, удельной и приведенной вязкости растворов этилцеллюлозы. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$, вискозиметрическую константу Хаггинса k' и молекулярную массу полимера M , если константа K в уравнении Марка – Хаувинка равна $9,97 \cdot 10^{-3}$, а константа $a = 0,72$.

24. Определите константы уравнения Марка – Хаувинка, используя данные о характеристической вязкости $[\eta]$ растворов нитроцеллюлозы с различной молярной массой M в ацетоне при 25 °С:

M , кг/моль	77	89	273	360	400	640	846	1550	2510
$[\eta]$, м ³ /кг	1,23	1,45	3,54	5,50	6,50	10,6	14,9	30,3	31,0

Приложение

Таблица П1. Единицы измерения физических величин

величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
масса	Килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ г}$
длина	Метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм}$
площадь	Метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
объем	Метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
давление	Паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па (точно)} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,32 \text{ Па}$
энергия	Джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 103 \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж (точно)}$

Таблица П2. Фундаментальные физические постоянные

величина	символ	значение	размерность
Число Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	Моль ⁻¹
Константа Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Газовая постоянная	R	$8,314510$ $1,987216$ $0,082058$	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл·моль ⁻¹

Таблица П3 Предельные подвижности λ_i° ионов в водном растворе при 25°C, См · см² · моль⁻¹

катионы	λ_i°	анионы	λ_i°
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Li ⁺	36,68	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,50	CN ⁻	78
NH ₄ ⁺	73,55	NO ₃ ⁻	71,46

Таблица П4. Площадь s_0 , приходящаяся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор – воздух.

ПАВ	Формула	$s_0 \cdot 10^{18}, \text{м}^2$
Миристиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	22
Пальмитиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	20
Стеариновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	19
Лаурат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	41
Мирилат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$	34
Пальмитат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$	25
Стеарат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	23
Олеат натрия	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}\text{COONa}$	28
Додецилбензоилсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	33
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	33
Октилэтиламмоний хлорид	$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2\text{Cl}$	34
Цетилпиридиний хлорид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$	46
Оксиэтилированный октанол	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	32
Оксиэтилированный октилфенол	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$	53
Оксиэтилированный изооктилфенол	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$	58

Таблица П5 Критические концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ) в водных растворах при 20 °С.

ПАВ	Формула	ККМ, ммоль/л
Анионные ПАВ		
Деканоат натрия	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa}$	95,0
Додеканоат натрия	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	25,0
Мирилат натрия	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$	6,9
Олеат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	1,1
Децилсульфат натрия	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3\text{Na}$	33,3
Додецилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$	8,3
Гексадецилсульфат натрия	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3\text{Na}$	0,5
Октадецилсульфат натрия	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Na}$	0,2
Децилсульфонат натрия	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$	40,0
Катионные ПАВ		
Додециламмоний хлорид	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]\text{Cl}$	15,0
Тетрадециламмоний хлорид	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3]\text{Cl}$	2,8

Список литературы

1. Нигматуллин, Н. Г. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Н. Г. Нигматуллин. — 2-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 288 с. — ISBN 978-5-8114-1983-8. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/212168>
2. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям / Под ред. А.П. Беляева – Москва: ГЭОТАР – Медиа, 2021–368с.
3. 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. – 320с.
4. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н.И. Савиткин. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. – 319с.
5. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учебное пособие / А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова, Л. И. Перепёлкина. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 144 с. — ISBN 978-5-8114-1605-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/211541>
6. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2018. – 192с.
7. Сборник задач по электрохимии: Учебн.пособие для вузов / Н.А. Колпакова, Л.С. Анисимова, Н.А. Пикула и др.. Под ред. Н.А. Колпаковой. – М.: Высш.шк., 2003. – 143с.
8. Коллоидная химия. Практикум и задачник : учебное пособие для вузов / В. В. Назаров, А. С. Гродский, Н. А. Шабанова [и др.] ; Под редакцией проф. В. В. Назарова и доц. А. С. Гродского. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 436 с. — ISBN 978-5-507-44724-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/254711>
9. Коллоидная химия. Примеры и задачи : учебное пособие для вузов / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева ; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 186 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02639-9. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/492252>