



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ**

**«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для выполнения домашней контрольной работы
по дисциплине

Б1. Б.16 Физическая и коллоидная химия

направление подготовки бакалавра

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания
(заочное отделение)

Уфа - 2016

УДК 541.1/.18(07)

Рекомендовано к изданию методической комиссией
факультета пищевых технологий
(протокол № __ от __ _____ 2016г.)

\

Составители: доцент Нигматуллин Н.Г., доцент Ганиева Е.С.

Рецензент:

К.б.н., доцент кафедры физиологии,
биохимии и физиологии животных

Ганиев С.Б.

Ответственный за выпуск:

заведующий кафедрой химии

Ярмухамедова Э.И.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая и коллоидная химия имеют большое практическое значение. Они открывают широкие возможности активного управления химико-технологическими процессами, рационального использования сырья, повышения качества продукции, экономии энергетических ресурсов, защиты окружающей среды и т.д. Данное методическое пособие является практическим руководством для выполнения контрольной работы по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», в котором представлены задания по основным разделам физической и коллоидной химии: химическая термодинамика, фазовые равновесия, химическая кинетика и электрохимия, адсорбция, коллоидные системы, устойчивость коллоидных систем, микрогетерогенные системы.

Каждый студент выполняет задания согласно варианту, определяемому по последним двум цифрам номера зачетной книжки (таблица 1). Следует обратить внимание на то, что некоторые задачи имеют общие условия, а данные представлены в обобщенных таблицах. Для каждой из этих задач исходные данные для расчета нужно брать в таблице напротив номера задачи, соответствующего вашему варианту.

Таблица 1. Варианты и задания к ним

варианты	номер задания									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
00	1	35	72	106	124	160	178	240	271	391
01	2	36	73	107	125	161	179	241	272	392
02	3	37	74	108	126	162	180	242	273	393
03	4	38	75	109	127	163	181	243	274	339
04	5	39	76	110	128	164	182	244	275	340
05	6	40	77	111	129	165	183	245	276	341
06	7	41	78	112	130	166	184	246	277	342
07	8	42	79	113	131	167	185	247	278	343
08	9	43	80	114	132	168	186	248	279	344
09	10	44	81	115	133	169	187	249	280	345
10	11	45	82	116	134	170	188	250	281	346
11	12	46	83	117	135	171	189	251	282	347
12	13	47	84	118	136	172	190	252	283	348
13	14	48	85	119	137	173	191	253	284	349
14	15	49	53	120	138	174	192	254	285	350
15	16	50	54	121	139	175	193	255	286	351
16	17	51	55	122	140	176	194	256	287	352
17	18	52	56	123	141	177	195	257	288	353
18	19	35	57	94	142	160	196	258	289	354
19	20	36	58	95	143	161	197	259	290	355
20	21	37	59	96	144	162	198	260	291	356
21	22	38	60	97	145	163	199	261	292	357
22	23	39	61	98	146	164	200	262	293	358
23	24	40	62	99	147	165	201	263	294	359
24	25	41	63	100	148	166	202	264	295	360
25	26	42	64	101	149	167	203	265	296	361
26	27	43	65	102	150	168	204	267	297	362
27	28	44	66	103	151	169	205	268	298	363
28	29	45	67	104	152	170	206	269	299	364
29	30	46	68	106	153	171	207	270	300	365

30	31	47	69	107	154	172	208	240	301	366
31	32	48	70	108	155	173	209	241	302	367
32	33	49	71	109	156	174	210	242	303	368
33	34	50	86	105	157	175	211	243	304	369
34	1	51	87	110	158	176	212	244	305	370
35	2	52	88	111	159	177	213	245	306	371
36	3	35	89	112	124	160	214	246	307	372
37	4	36	90	113	125	161	215	247	308	373
38	5	37	91	114	126	162	216	248	309	374
39	6	38	92	115	127	163	217	249	310	375
40	7	39	93	116	128	164	218	250	311	376
41	8	40	72	117	129	165	219	251	312	377
42	9	41	73	118	130	166	220	252	313	378
43	10	42	74	119	131	167	221	253	314	379
44	11	43	75	120	132	168	222	254	315	380
45	12	44	76	121	133	169	223	255	316	381
46	13	45	77	122	134	170	224	256	317	382
47	14	46	78	123	135	171	225	257	318	383
48	15	47	53	94	136	172	226	258	319	384
49	16	48	54	95	137	173	227	259	320	385
50	17	49	55	96	138	174	228	260	321	339
51	18	50	56	97	139	175	229	261	322	340
52	19	51	57	98	140	176	230	262	323	341
53	20	52	58	99	141	177	231	263	324	342
54	21	35	59	100	142	160	232	264	325	343
55	22	36	60	101	143	161	233	265	326	344
56	23	37	61	102	144	162	234	266	327	345
57	24	38	62	103	145	163	235	267	328	346
58	25	39	63	104	146	164	236	268	329	347
59	26	40	64	113	147	165	237	269	330	348
60	27	41	65	106	148	166	238	270	331	349
61	28	42	66	107	149	167	239	240	332	350
62	29	43	67	108	150	168	178	241	333	351
63	30	44	68	109	151	169	179	242	334	352
64	31	45	69	110	152	170	180	243	335	353
65	32	46	70	111	153	171	181	244	336	354
66	33	47	71	112	154	172	182	245	337	355
67	34	48	79	105	155	173	183	246	338	356
68	1	49	80	114	156	174	184	247	271	357
69	2	50	81	115	157	175	185	248	272	358
70	3	51	82	116	158	176	186	249	273	359
71	4	52	83	117	159	177	187	250	274	360
72	5	35	84	118	124	160	188	251	275	361
73	6	36	85	119	125	161	189	252	276	362
74	7	37	72	120	126	162	190	253	277	363
75	8	38	73	121	127	163	191	254	278	364
76	9	39	74	122	128	164	192	255	279	365
77	10	40	75	123	129	165	193	256	280	367
78	11	41	76	94	130	166	194	257	281	368
79	12	42	77	95	131	167	195	258	282	369

80	13	43	78	96	132	168	196	259	283	370
81	14	44	79	97	133	169	197	260	284	371
82	15	45	53	98	134	170	198	261	285	372
83	16	46	54	99	135	171	199	262	286	373
84	17	47	55	100	136	172	200	263	287	374
85	18	48	56	101	137	173	201	264	288	375
86	19	49	57	102	138	174	202	265	289	376
87	20	50	58	103	139	175	203	266	290	377
88	21	51	59	104	140	176	204	267	291	378
89	22	52	60	105	141	177	205	268	292	379
90	23	35	61	106	142	160	206	269	293	380
91	24	36	62	107	143	161	207	270	294	381
92	25	37	63	108	144	162	208	240	295	382
93	26	38	64	109	145	163	209	241	296	383
94	27	39	65	110	146	164	210	242	297	384
95	28	40	66	111	147	165	211	243	298	385
96	29	41	67	112	148	166	212	244	299	386
97	30	42	68	113	149	167	213	245	300	387
98	31	43	69	114	150	168	214	246	301	388
99	32	44	70	115	151	169	215	247	302	390

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

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

Термодинамический метод полезен тем, что позволяет:

- установить взаимосвязь между параметрами равновесной системы, что дает возможность вычислить неизвестный параметр системы по другим известным параметрам;
- оценить величину изменения параметров системы при осуществлении какого-либо процесса в ней;
- определить параметры системы после перехода ее из одного состояния в другое термодинамическое состояние или из одного технологического режима в другой режим проведения процесса;
- определить принципиальную возможность протекания процесса в нужном направлении;
- оценить глубину протекания процесса в зависимости от условий.

До выполнения задания по химической термодинамике следует проработать лекционный материал соответствующего раздела. По учебнику [1] изучить теоретический материал и разобрать решения типовых задач по задачнику [2].

При определении параметров простейших термодинамических процессов идеальных газов советуем воспользоваться формулами, приведенными в таблицах 1.1 и 1.2. Необходимо обратить особое внимание на правильное применение соответствующих размерностей параметров. Используйте следующие значения универсальной газовой постоянной: $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 1,98 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 0,082(\text{л}\cdot\text{атм})/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Тепловой эффект реакций при стандартных условиях определяется по формуле

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_j \Delta H_{обр}^0)_{прод} - \sum (n_i \Delta H_{обр}^0)_{исх} \quad (1.1)$$

Соответствующие значения $\Delta H_{обр}^0$ компонентов приведены в таблице 1.4.

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

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c \, dT, \quad (1.2)$$

в котором Δc - разность суммы теплоемкостей продуктов и исходных реагентов

$$\Delta c = \sum n_j c_{\text{прод}} - \sum n_i c_{\text{исх}}, \quad (1.3)$$

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. $\Delta c = \text{const}$. Тогда Δc определяется по значениям теплоемкости компонентов реакционной системы при стандартных условиях (таблица 1.4) и значение ΔH_T вычисляют по формуле

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{P,298} \cdot (T - 298). \quad (1.4)$$

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

$$c = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.5)$$

из которой следует

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (1.6)$$

где $\Delta a = \sum n_j a_j - \sum n_i a_i$. Параметры Δb , Δc , $\Delta c'$ рассчитываются аналогичным образом. Значения a, b, c, c' компонентов реакции приведены в таблице 1.4.

Изменение энтропии реакции при стандартных условиях определяются исходя из значений S^0 (таблица 1.4) по формуле:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_j S^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S^0)_{\text{исх}}. \quad (1.7)$$

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

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b (T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (1.8)$$

Вычисление ΔG_{298}^0 проводят по формуле

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (1.9)$$

Значение ΔG_T определяют по аналогичной формуле

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (1.10)$$

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

Если: $\Delta G < 0$ – самопроизвольное протекание химической реакции возможно;

$\Delta G > 0$ – самопроизвольное протекание химической реакции невозможно;

$\Delta G = 0$ – система находится в равновесии.

Литература: [1], с.59 – 105; [2], с.23 – 25, 32 – 34, 43 – 46, 57 – 59.

Таблица 1.1 Связь между основными параметрами состояния в изопроцессах и определение их функции перехода для n молей вещества ($\kappa = \frac{c_p}{c_v}$)

Процесс	Уравнение процесса	Связь между параметрами состояния	Работа в процессе	Количество теплоты, сообщенное в процессе
Изобарный	$p = const$	$\frac{V}{T} = const$	$W = p(V_2 - V_1)$	$Q = nc_p(T_2 - T_1)$
Изотермический	$T = const$	$p \cdot V = const$	$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = W$
Изохорный	$V = const$	$\frac{p}{T} = const$	$W = 0$	$Q = nc_v(T_2 - T_1)$
Адиабатный	$\delta Q = 0$	$p \cdot V^\kappa = const$ $V \cdot T^{\frac{1}{\kappa-1}} = const$ $p \cdot T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = const$	$W = -\Delta U = nc_v(T_1 - T_2) =$ $= \frac{1}{\kappa-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$ $W = \frac{p_1V_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] =$ $= \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} \right]$	$Q = 0$

Таблица 1.2 Изменение функций состояния системы в изопроцессах (n - количество вещества, $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$)

Процесс	ΔH	ΔU	ΔS	Молярная теплоемкость
Изобарный	$\Delta H = \Delta U + W = Q$	$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\Delta S = n(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1})$	$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$
Изотермический	$\Delta H = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$	$c_T = \pm \infty$
Изохорный	$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_v \ln \frac{p_2}{p_1}$ $\Delta S = n(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1})$	$c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$
Адиабатный	$\Delta H = -\kappa \cdot W =$ $= nc_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = -W =$ $= nc_v(T_2 - T_1)$	$\Delta S = 0$	$c_{ad} = 0$

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 $\Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$, 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: $\Delta U = 1470$ Дж.

Пример 1.2 Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К: $\Delta H_{обр}^0$ (CH₄) = -17,9 ккал/моль, $\Delta H_{обр}^0$ (CO₂) = -94,1 ккал/моль, $\Delta H_{обр}^0$ (H₂O(г)) = -57,8 ккал/моль. Теплоемкости газов в интервале от 298 до 1000К равны: c_p (CH₄) = 3,422 + 0,0178 · Т; c_p (O₂) = 6,095 + 0,0033 · Т;

$$c_p$$
 (CO₂) = 6,396 + 0,0102 · Т; c_p (H₂O(г)) = 7,188 + 0,0024 · Т.

Решение: Запишем уравнение процесса: CH₄ (г) + 2O₂ (г) → CO₂ (г) + 2H₂O (г)

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

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

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

Стандартный тепловой эффект реакции определяется по формуле

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

Для данной химической реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{обр}^0$$
 (CO₂) + 2 · $\Delta H_{обр}^0$ (H₂O) - $\Delta H_{обр}^0$ (CH₄) = -94,1 + 2 · (-57,8) - (-17,9) = -191,8 ккал.

$$\Delta c = c$$
 (CO₂) + 2 · c (H₂O) - c (CH₄) - 2 · c (O₂) = 6,396 + 0,0102 · Т + 2 · (7,188 + 0,0024 · Т) - 3,422 - 0,0178 · Т - 2 · (6,095 + 0,0033 · Т) = 5,16 - 0,0094 · Т.

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

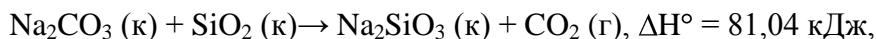
Ответ: $\Delta H_{1000} = -192,46$ ккал

Контрольные задания

1. Термодинамическая система. Классификация систем.
2. Параметры термодинамической системы.
3. Термодинамические процессы.
4. Нулевое начало термодинамики. Понятие температура.
5. Понятие о внутренней энергии, теплоте и работе. Математическое выражение первого закона термодинамики.
6. Первый закон термодинамики для изохорного и изобарного процессов. Понятие об энтальпии.
7. Тепловой эффект химической реакции, теплота образования химического вещества, теплота сгорания химического вещества.

- 8.Термохимия. Закон Гесса и следствия из него.
- 9.Удельная, молярная, средняя и истинная теплоемкость. Уравнение для теплоемкости.
- 10.Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа.
11. Энтропия и термодинамическая вероятность. Расчет изменения энтропии для различных процессов.
- 12.Третье начало термодинамики. Расчет абсолютного значения энтропии.
- 13.Второе начало термодинамики.
- 14.Термодинамические потенциалы. Использование свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца для оценки возможности самопроизвольного протекания процессов.
- 15.Газ, расширяясь от 10 л до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.
- 16.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 °С, давление 93,2 кПа).
- 17.Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии.
- 18.Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?
- 19.Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите работу, количество теплоты, изменение внутренней энергии и энтальпии для этого процесса. Молярная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.
- 20.Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26,8°С и 101,3 кПа соответственно.
- 21.Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м³ от 20 до 25 °С. Примите, что воздух – идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса нагревания воздуха.
- 22.Вычислите стандартную энтальпию реакции $S (г) + O_2 (г) \rightarrow SO_2 (г)$, используя данные:
 $2S (г) + 3O_2 (г) \rightarrow 2SO_3 (г), \Delta H^\circ = - 790 \text{ кДж},$
 $2SO_2 (г) + O_2 (г) \rightarrow 2SO_3 (г), \Delta H^\circ = - 196 \text{ кДж}.$
23. Вычислите тепловой эффект перехода $C (алмаз) \rightarrow C (графит)$, используя данные:
 $C (графит) + O_2 (г) \rightarrow CO_2 (г), \Delta H^\circ = - 396,3 \text{ кДж},$
 $C (алмаз) + O_2 (г) \rightarrow CO_2 (г), \Delta H^\circ = - 398,2 \text{ кДж}.$
- 24.Вычислите тепловой эффект перехода $S (моноклинная) \rightarrow S (ромбическая)$, используя данные:
 $S (моноклинная) + O_2 (г) \rightarrow SO_2 (г), \Delta H^\circ = - 296,96 \text{ кДж},$
 $S (ромбическая) + O_2 (г) \rightarrow SO_2 (г), \Delta H^\circ = - 396,65 \text{ кДж}.$
25. Определите стандартную энтальпию образования этилена C_2H_4 по следующим данным:
 $C_2H_4 (г) + 3O_2 (г) \rightarrow 2CO_2 (г) + 2H_2O (г), \Delta H^\circ = - 1323 \text{ кДж}$
 $C (графит) + O_2 (г) \rightarrow CO_2 (г), \Delta H^\circ = - 393,5 \text{ кДж},$
 $H_2 (г) + 1/2O_2 (г) \rightarrow H_2O (г), \Delta H^\circ = - 241,8 \text{ кДж}.$
26. Вычислите тепловой эффект реакции $CH_3OCH_3 (г) \rightarrow CH_3CH_2OH (г)$, если
 $CH_3OCH_3 (г) + 3O_2 (г) \rightarrow 2CO_2 (г) + 3H_2O (г), \Delta H^\circ = - 1454 \text{ кДж},$
 $CH_3CH_2OH (г) + 3O_2 (г) \rightarrow 2CO_2 (г) + 3H_2O (г), \Delta H^\circ = - 1402 \text{ кДж}.$

27. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{к}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г})$, если известно



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

29. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11,2 л азота от 0 °С до 50 °С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0,01 атм.

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

31. Три моля идеального одноатомного газа ($C_v = 3 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$), находящегося при 350 К и давлении 5 атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления 1 атм. Рассчитайте конечные температуру, объем, совершенную работу, изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе.

32. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,4 моль NaCl от 20° до 850° С. Мольная теплоемкость равна: $C_p (\text{NaCl}_{\text{тв}}) = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $C_p (\text{NaCl}_{\text{ж}}) = 66,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Температура плавления хлорида натрия 800 °С, теплота плавления 31 кДж/моль.

33. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоемкость воды принять равной 4,184 Дж/г · К.

34. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды (90 °С) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6 кДж/моль. Удельную теплоемкость воды принять равной 4,184 Дж/г · К.

35 – 52. Для реакции, приведенной в таблице 1.3:

- 1) рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции по известным величинам стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) определите ΔH_T из предположения:
 - а) $\Delta c = 0$;
 - б) $\Delta c = \text{const}$;
 - в) $\Delta c = f(T)$.
- 3) определите ΔS_{298}^0 и ΔS_T для реакции;
- 4) вычислите значение ΔG_{298}^0 и ΔG_T и сделайте вывод о направлении реакции в стандартных условиях и при температуре T .

Термодинамические характеристики веществ приведены в таблице 1.4

Таблица 1.3 Уравнения реакций для различных вариантов

№ варианта	Уравнение реакции	$T, \text{ К}$
35	$2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{CO} (\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$	800
36	$4\text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{Cl}_2 (\text{г})$	750
37	$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{к}) = \text{NH}_3 (\text{г}) + \text{HCl} (\text{г})$	455
38	$2\text{N}_2 (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = 4\text{NH}_3 (\text{г}) + 3\text{O}_2 (\text{г})$	1300
39	$4\text{NO} (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = 4\text{NH}_3 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г})$	1000
40	$2\text{NO}_2 (\text{г}) = 2\text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$	700
41	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{г}) = 2\text{NO}_2 (\text{г})$	400
42	$\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{к}) = \text{MgO} (\text{к}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	500
43	$\text{CaCO}_3 (\text{к}) = \text{CaO} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г})$	1000

44	$\text{Ca(OH)}_2 (\text{к}) = \text{CaO} (\text{к}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	500
45	$\frac{1}{2}\text{S}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2 (\text{г})$	1000
46	$\frac{1}{2}\text{S}_2 (\text{г}) + 2\text{CO}_2 (\text{г}) = \text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{CO} (\text{г})$	900
47	$2\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{SO}_3 (\text{г})$	700
48	$\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{г})$	400
49	$\text{CO} (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = \text{CH}_4 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	1000
50	$2\text{CO} (\text{г}) + \text{SO}_2 (\text{г}) = \frac{1}{2}\text{S}_2 (\text{г}) + 2\text{CO}_2 (\text{г})$	900
51	$\text{CO} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{COCl}_2 (\text{г})$	400
52	$\text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{CO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	1200

Таблица 1.4 Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр}}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S^0 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$c_p = a + bT + \frac{c^1}{T^2} + cT^2, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$				$c^0_{p298'}$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	
H ₂ (г)	0	130,7	27,3	3,27	-	0,5	28,85
CO (г)	-110,6	197,7	28,43	4,1	-	-0,46	29,13
CH ₃ OH (г)	-202,1	239,9	15,29	105,27	-31,07	-	44,00
HCl (г)	-92,4	186,9	26,54	4,61	-	1,09	29,15
O ₂ (г)	0	205,2	31,46	3,39	-	-3,77	29,37
H ₂ O (г)	-242,0	188,9	30,02	10,72	-	0,33	33,6
Cl ₂ (г)	0	223,1	36,9	1,05	-	-2,52	33,96
NH ₄ Cl (к)	-315,4	94,56	49,37	133,89	-	-	84,20
NH ₃ (г)	-46,19	192,5	29,80	25,48	-	-1,67	35,65
N ₂ (г)	0	191,5	27,87	4,27	-	-	29,14
NO (г)	90,3	210,7	29,58	3,85	-	-0,58	29,89
NO ₂ (г)	33,89	240,3	42,16	8,54	-	-6,74	37,11
N ₂ O ₄ (г)	9,37	304,0	83,89	39,75	-	-14,90	78,99
Mg(OH) ₂ (к)	-924,66	63,2	54,56	66,15	-	-	76,99
MgO (к)	-601,24	26,94	42,59	7,28	-	-6,20	37,41
CaCO ₃ (к)	-1207,9	92,9	104,5	21,92	-	-25,94	81,85
CaO (к)	-635,5	39,8	49,65	4,52	-	-6,95	42,83
Ca(OH) ₂ (к)	-986,8	83,4	105,27	11,953	-	-18,979	87,55
S ₂ (г)	129,1	228,2	36,11	1,09	-	-3,52	32,49
SO ₂ (г)	-296,9	248,2	42,55	12,55	-	-5,65	39,90
CO ₂ (г)	-393,51	213,8	44,17	9,04	-	-8,54	37,14
SO ₃ (г)	-395,2	256,23	57,36	26,88	-	-13,06	50,70
SO ₂ Cl ₂ (г)	-358,7	311,3	53,72	79,50	-	-	77,4
CH ₄ (г)	-74,9	186,4	17,46	60,5	1,118	-	35,63
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	67,16	12,11	-	-9,03	60,67
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,7	4,494	182,26	-74,86	-	52,71
C ₂ H ₅ OH (г)	-235,3	282,0	19,09	212,86	-108,69	-	73,6
C ₂ H ₄ (г)	52,28	219,4	4,19	154,59	-81,09	-	43,63
CH ₃ CHO(г)	-166,0	264,2	13,02	153,51	-53,72	-	54,64
C ₆ H ₆ (г)	82,93	269,2	-33,90	471,87	-298,34	-	81,67
C ₆ H ₁₂ (г)	-123,2	298,4	-51,75	598,87	-230,0	-	106,34

2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Термодинамическая теория фазовых равновесий и растворов позволяет на основе опытных данных по диаграммам состояния теоретически предвидеть и рассчитать условия для получения нужных продуктов путем испарения, кристаллизации, экстракции и других фазовых переходов.

Прежде чем приступить к решению задач по разделу фазовые равновесия, следует проработать соответствующий лекционный материал. По учебнику [1] изучить теоретический материал и разобрать решения типовых задач по задачку [2].

При выполнении задания следует учесть, что общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, содержащие любое число фаз и компонентов, устанавливаются «правилом фаз» Гиббса, согласно которому

$$C = K - \Phi + n, \quad (2.1)$$

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.

Количественно условие равновесия фаз в однокомпонентных системах выражается уравнением Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n} \cdot \Delta V_{\phi n}}, \quad (2.2)$$

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:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (2.3)$$

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 $\Delta H_{субл}/R$. Точка пересечения этих прямых дает координаты тройной точки.

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

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.4)$$

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

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

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{6032}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.5)$$

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

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{6032} - \Delta H_{исп}. \quad (2.6)$$

Параметры процесса возгонки определяют по следующим формулам:

$$\Delta S_{6032} = \frac{\Delta H_{6032}}{T_{тр.м}}, \quad (2.7)$$

$$\Delta G_{6032} = \Delta H_{6032} - T_{тр.м} \cdot \Delta S_{6032}, \quad (2.8)$$

$$W = p_{тр.м} (V_{газ} - V_{ж}), \quad (2.9)$$

$$\Delta U_{6032} = \Delta H_{6032} - W \quad (2.10)$$

Литература: [1], с. 152 – 181, 210 - 220; [2], с. 67 – 71.

Контрольные задания

53. Компонент, фаза, число термодинамических степеней свободы системы. Основной закон фазового равновесия или правило фаз Гиббса.

54. Уравнение Клаузиуса. Применение данного уравнения для описания процессов плавления, испарения, возгонки.

55. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды.

56. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния серы как пример энантиотропного превращения.

57. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния бензофенона как пример монотропного превращения.

58. Закон Рауля для смеси летучих жидкостей. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

59. Разделение неограниченно смешивающихся жидкостей с помощью фракционной перегонки. 1-ый закон Коновалова

60. Азеотропные смеси. 2 –ой закон Коновалова. Методы разделения азеотропных смесей.

61. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе. Критическая температура растворимости. Правило Алексева. Правило рычага.

62. Несмешивающиеся жидкости. Перегонка с водяным паром.

63. Физико – химический анализ. Принцип непрерывности и принцип соответствия. Применение термического анализа для построения диаграмм состояния двухкомпонентной системы.

64. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

65. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно. Правило рычага.

66. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно. Правило рычага.

67. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Правило рычага.

68. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (1 – ый тип). Правило рычага.

69. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (2– ой тип). Правило рычага.

70. Фазовая диаграмма состояния трехкомпонентной системы с неограниченно смешивающимися компонентами. Использование метода Гиббса и Розебума для определения состава системы.

71. Фазовая диаграмма состояния трехкомпонентной системы с ограниченно смешивающимися компонентами. Правило Тарасенкова.

72. Молярная теплота испарения воды равна 43,09 кДж/моль. Давление насыщенного водяного пара при температуре 40 °С равно 55,3 мм рт.ст. Чему равно давление насыщенного пара при температуре 50 °С?

73. Давление паров над жидким галлием при температуре 1029 °С равно 0,01 мм рт.ст. , а при 1154 °С - 0,1 мм рт.ст. Чему равна молярная теплота испарения галлия?

74. Молярная энтальпия плавления льда равна 6,01 кДж/моль, а энтальпия испарения воды 41,09 кДж/моль. Чему равна молярная энтальпия возгонки льда?

75. Давление пара над серной кислотой при температуре 451 К равно 666Па, а при температуре 484,5 К - 2666 Па. Определите теплоту парообразования серной кислоты, считая ее постоянной в указанном интервале температуры.

76. Зависимость давления [Па] насыщенного пара над жидким $TiCl_4$ описывается уравнением $\ln p = 19,688 - 3335/T$. Рассчитайте энтальпию и энтропию парообразования одного моля тетрахлорида титана при нормальной температуре кипения.

77. Под давлением 0,1013 МПа лед плавится при 273К. Удельный объем льда при 273 К равен 991,1 см³/кг, а воды – 916,6 см³/кг. Молярная теплота плавления льда равна 6010 Дж/моль. Вычислите давление, при котором лед будет плавиться при 271 К.

78. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (231,9 °С) равны 6,980 г/см³ и 7,184 г/см³, соответственно. Энтальпия плавления олова равна 1, 690 ккал/моль. Определите температуру олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна 118,7 г/моль.

79. При замерзании бензола (5,5 °С) его плотность изменяется от 0,879г/см³ до 0, 891 г/см³. Энтальпия плавления равна 10,59 кДж/моль. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

80. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления (-38,87 °С) равны 13,690 и 14,193 г/см³, соответственно. Энтальпия плавления ртути равна 2,33 кал/г. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

81. Температура кипения жидкого метанола равна 34,7 °С при давлении 200 Торр и 49,9 °С при давлении 400 Торр. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении.

82. Давление пара диэтилового эфира при 10 °С равно 286,8 Торр, а при 20 °С – 432,8 Торр. Определите молярную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения эфира.

83. Давление пара дихлорметана при 24,1 °С равно 400 Торр, а его энтальпия испарения равна 28,7 кДж/моль. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 Торр.

84. Давление пара твердого CO_2 равно 133 Па при -134,3 °С и 2660 Па при -114,4 °С. Рассчитайте энтальпию возгонки.

85. Давление пара (Торр) жидкости в интервале температур 200 – 260 К описывается уравнением: $\ln p = 16,225 - 2501,8/T$. Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости.

86. Давление пара (Торр) жидкого бензола в интервале температур 10 – 80 °С описывается уравнением: $\lg p = 7,960 - 1780/T$. Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости.

87. Давление пара жидкого нафталина $C_{10}H_8$ равно 10 Торр при 85,8 °С и 40 Торр при 119,3 °С. Определите энтальпию испарения, нормальную точку кипения и энтропию испарения в нормальной точке кипения.

88. Нормальная точка кипения гексана равна 69 °С. Оцените мольную энтальпию испарения и давление пара гексана при 25° и 60 °С.

89. Давление пара (Торр) жидкого и жидкого SO_2 выражается уравнением: $\lg p_{(ТВ)} = 10,5916 - 1871,2/T$ и $\lg p_{(ж)} = 8,3186 - 1425,7/T$. Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{пл}H(SO_2)$ в тройной точке.

90. Давление пара (Торр) жидкого и жидкого UF_6 выражается уравнением: $\lg p_{(ТВ)} = 10,648 - 2559,5/T$ и $\lg p_{(ж)} = 7,540 - 1511,3/T$. Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{пл}H(UF_6)$ в тройной точке.

91. Давление пара над твердым Cl_2 равно 352 Па при -112 °С и 35 Па при -126,5 °С, а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100 °С и 7830 Па при -80 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta H_{пл}(Cl_2)$.

92. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при -30°С и 3270 Па при 0 °С, а давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при 10 °С и 15800 Па при 30 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta H_{пл}(C_6H_6)$.

93. Давление пара над твердым $SnBr_4$ равно 0,116 Торр при 9,8 °С и 0,391 Торр при 21 °С, а давление пара над жидким $SnBr_4$ равно 0,764 Торр при 30,7 °С и 1,493 Торр при 41,4 °С. Определите координаты тройной точки и $\Delta H_{пл}(SnBr_4)$.

3. 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;
- прогнозировать влияние на скорость реакции температуры, концентрации реагентов, катализаторов, рН среды;
- количественно охарактеризовать ферментативные реакции.

Для успешного выполнения задания по химической кинетике следует проработать лекционный материал соответствующего раздела. По учебнику [1] изучить теоретический материал и разобрать решения типовых задач по задачнику [2].

В таблице 3.1 приведены основные соотношения для определения констант и времени полупревращения в реакциях различного порядка.

Таблица 3.1 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)	$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$	$\frac{a \ln \frac{C_A \cdot C_{B,0}}{C_B \cdot C_{A,0}}}{t(bC_{A,0} - aC_{B,0})}$	$\frac{a}{k(aC_{B,0} - bC_{A,0})} \ln \left(2 - \frac{bC_{A,0}}{aC_{B,0}} \right)$	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$
3 (Тип I)	$-\frac{dC}{dt} = kC^3$	$\frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\frac{3}{2kC_0^2}$	$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$

Для определения порядка реакции используют *дифференциальный* и *интегральный* методы. Дифференциальный метод основан на применении дифференциального уравнения реакции. Например, для реакции



дифференциальное уравнение имеет следующий вид:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m C_B^n \quad (3.2)$$

1. Метод измерения скоростей при различной глубине превращения.

Сначала проводят опыт при условии $C_B \gg C_A$. Получают кинетическую кривую $C_A = f(t)$. По тангенсу углов касательных к кинетической кривой в разных точках находят значения скорости v при разных C_A .

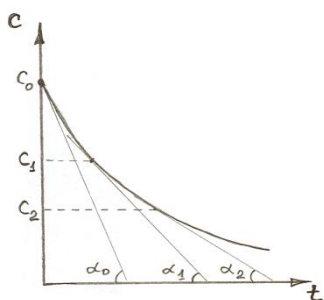


Рисунок 3.1. Определение скорости реакции при различных глубинах превращения

При этом можно считать, что изменяется концентрация только компонента A , а концентрация компонента B сохраняется практически постоянной («метод избыточных концентраций»). Тогда $v = k' C_A^m$, где $k' = k C_B^n$. После логарифмирования уравнение для скорости реакции будет

$$\lg v = \lg k' + m \lg C_A \quad (3.3)$$

Строят зависимость $\lg v = f(\lg C_A)$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение m .

Затем проводят второй опыт при условии $C_A \gg C_B$ и аналогичным образом находят порядок реакции n по веществу B .

Общий порядок реакции определяется как $(m + n)$.

Достоинство метода – простота и возможность определения *дробных значений* порядка реакций. Недостаток – большая погрешность в определении значений v в разных точках кинетической кривой.

2. Метод начальных скоростей.

В этом случае также используют «метод избыточных концентраций».

Сначала соблюдая условие $C_B \gg C_A$ проводят ряд опытов при разных значениях $C_{0,A}$ (начальная концентрация $C_{0,B}$ во всех опытах одинакова). Определяют начальные скорости v_0 в этих опытах.

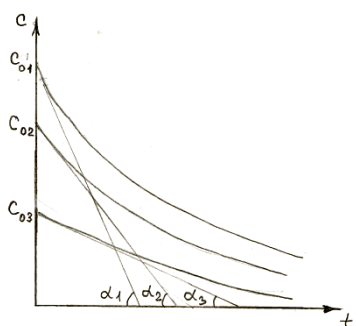


Рисунок 3.2. Определение начальных скоростей реакции при различных начальных концентрациях превращения.

Логарифмическая зависимость начальной скорости от начальной концентрации A имеет следующий вид:

$$\lg v_0 = \lg k' + m \lg C_{0,A} \quad (3.4)$$

Строят зависимость $\lg v_0 = f(\lg C_{0,A})$ и по тангенсу угла наклона находят порядок реакции m по компоненту A .

Повторяют опыты в избытке компонента A ($C_A \gg C_B$) при различных начальных концентрациях B . Таким же образом из зависимости

$$\lg v_0 = \lg k' + m \lg C_{0,B} \quad (3.5)$$

находят порядок реакции n по компоненту B .

Интегральный метод базируется на использовании интегральных уравнений, описывающих кинетику реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Существует несколько интегральных методов.

1. Метод подстановки.

По опытным данным рассчитывают константы скорости реакции по уравнениям нулевого, 1-го, 2-го и 3-го порядков (таблица 3.1). Можно считать, что уравнение характеризует процесс, если полученные значения k колеблются около какой-то средней величины в пределах ошибки измерения.

2. Графический метод.

По опытным данным строят графики в соответствующих координатах:

- нулевого порядка $C = f(t)$;

- первого порядка $\ln \frac{C_0}{C} = f(t)$;

- второго порядка (тип 1) $\frac{1}{C} = f(t)$;

- второго порядка (тип 2) $\ln \frac{C_A}{C_B} = f(t)$.

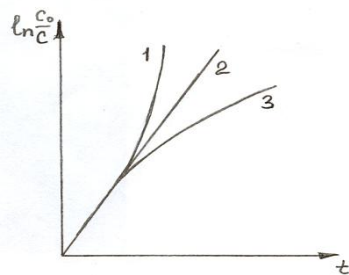


Рисунок 3.3. Зависимость $\ln \frac{C_0}{C}$ от времени для реакций нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка.

В зависимости от порядка реакции по данному веществу график зависимости, построенный по экспериментальным данным в координатах соответствующих интегральных уравнений, будет выражаться прямой линией.

3. Определение порядка реакции по периоду полупревращения.

Значение n можно определить расчетным путем по результатам двух измерений $\tau_{1/2}$ при двух значениях C_0 :

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}'}{\tau_{1/2}''}}{\ln \frac{C_0''}{C_0'}} \quad (3.6)$$

или графическим путем исходя из зависимости

$$\ln \tau_{1/2} = \text{const} - (n - 1) \ln C_0 \quad (3.7)$$

Строят график зависимости $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$, для которой $\text{tg } \alpha = -(n - 1)$.

Температурная зависимость константы скорости определяется *уравнением Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (3.8)$$

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:

$$\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (3.9)$$

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*:

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}, \quad (3.10)$$

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*:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}. \quad (3.11)$$

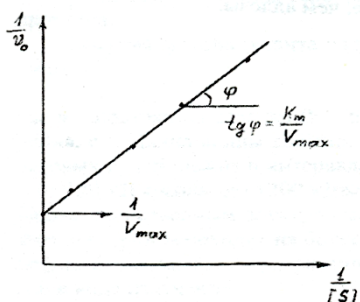


Рисунок 2.8. Определение параметров K_m и V_{\max} уравнения Лайнуивера-Берка.

V_{\max} выражает эффективность действия фермента, так как *молярная активность фермента* (a_E) определяется соотношением:

$$a_E = \frac{V_{\max}}{\text{число молей } E}, \quad (3.12)$$

которая показывает количество молекул субстрата, превращаемого одной молекулой фермента за единицу времени.

Параметр K_m имеет смысл количества субстрата, необходимого для связывания половины имеющегося фермента и достижения половины максимальной скорости. Поэтому K_m можно использовать для оценки специфичности действия определенного фермента по отношению к данному субстрату.

Примеры решения задач

Пример 3.1 Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \rightarrow C$, 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, когда в реакционной смеси останется 25 % вещества В.

Решение. По закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящих в уравнении реакции, поэтому $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$.

Найдем скорость реакции в начальный момент времени:

$$v_0 = k \cdot [A]_0^2 \cdot [B]_0 = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot 6^2 \cdot 6 = 0,13 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Для того, чтобы найти скорость реакции в момент времени t , сначала необходимо найти концентрацию реагирующих веществ в этот момент:

$$[B]_t = [B]_0 \cdot 0,25 = 6 \cdot 0,25 = 1,5 \text{ моль/л}.$$

Из уравнения видно, что $\frac{n_A}{n_B} = \frac{2}{1}$, значит $n_A = 2 n_B$, тогда $[A]_t = 2 \cdot [B]_t = 2 \cdot 1,5 = 3 \text{ моль/л}$.

Итак, найдем скорость реакции в момент времени t :

$$v_t = k \cdot [A]_t^2 \cdot [B]_t = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot 3^2 \cdot 1,5 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Ответ: $v_0 = 0,13 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$, $v_t = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$.

Пример 3.2 Константа скорости реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ равна 10^{-4} с^{-1} . Определите время, за которое прореагирует 90 % вещества А, концентрацию вещества через 30 минут после начала реакции, если начальная концентрация вещества А составляет 5 моль/л. Рассчитайте период полупревращения.

Решение. После превращения 90 % вещества А концентрация его составит 10 % от начальной концентрации, т.е. $c_t = 0,1c_0$. Используя интегральное уравнение для реакции первого порядка (таблица 3.1) $\ln \frac{c_0}{c_t} = kt$, получим

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{1}{10^{-4}} \ln \frac{c_0}{0,1c_0} = 10^4 \ln 10 = 2,3 \cdot 10^4 \text{ с} = 6,4 \text{ ч}$$

Концентрация вещества в данный момент времени определяется по формуле

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

причем время выражается в секундах, так как размерность константы скорости – с^{-1} .

$$c_t = c_0 e^{-kt} = 5 \cdot e^{-10^{-4} \cdot 1800} = 4,18 \text{ моль/л}$$

Из таблицы 3.1 видно, что для реакции первого порядка период полупревращения равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{поэтому } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{10^{-4}} = 0,69 \cdot 10^4 \text{ с} = 1,9 \text{ ч}$$

Ответ: $t = 6,4 \text{ ч}$, $c_t = 4,18 \text{ моль/л}$, $\tau_{1/2} = 1,9 \text{ ч}$.

Литература: [1], с. 284 – 316, 447 – 454; [2], с. 169-173, 177-181, 185-186, 192-197, 222-232.

Контрольные задания

94. Основные понятия химической кинетики.
95. Влияние концентрации на скорость химической реакции. Закон действующих масс. Порядок реакции. Константа скорости реакции.
96. Кинетика реакции нулевого порядка.

97. Кинетика реакции первого порядка.
 98. Кинетика реакции второго порядка.
 99. Дифференциальный метод определения порядка реакции.
 100. Интегральный метод определения порядка реакции.
 101. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант – Гоффа.
 102. Уравнение Аррениуса. Физический смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя. Энергетическая диаграмма химической реакции.
 103. Катализ. Энергетические диаграммы каталитической реакции и ингибированной реакции. Механизм гомогенного катализа.
 104. Особенности ферментативного катализа. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса – Ментен и Лайнуивера – Берка.
 105. Кинетика ингибированных ферментативных реакций.

106. При окислении 2-пропанола диметилдиоксираном были получены следующие экспериментальные данные:

$t, \text{ с}$	0	100	200	300	400	500
$[\text{ДМДО}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	14	11	8,5	6,7	5,4	4

Определите порядок реакции дифференциальным методом, константу скорости реакции и период полураспада.

107. При окислении 2-пропанола диметилдиоксираном были получены следующие экспериментальные данные:

$t, \text{ с}$	0	100	200	300	400	500
$[\text{ДМДО}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	14	11	8,5	6,7	5,4	4

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости реакции и период полураспада.

108. При окислении 1-бутанола хлоридом 2,2,6,6 –тетраметилпиперидин-1-оксила получили следующие данные:

$\tau_{1/2}, \text{ с}$	1200	800	620	470	380
$[\text{РОН}]_0, \text{ моль/л}$	0,015	0,022	0,029	0,037	0,044

Определите порядок реакции аналитическим и графическим 3-им интегральным методом и рассчитайте константу скорости реакции.

109. При изучении кинетики гидролиза сахарозы были получены следующие данные.

$t, \text{ мин}$	0	30	90	130	180
$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}], \text{ моль/л}$	0,5	0,451	0,363	0,315	0,267

Определите порядок реакции дифференциальным методом, константу скорости и период полураспада.

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

$t, \text{ мин}$	0	30	90	130	180
$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}], \text{ моль/л}$	0,5	0,451	0,363	0,315	0,267

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости и период полураспада.

111. При исследовании кинетики каталитического разложения аммиака при $T=1373 \text{ К}$ получены следующие результаты:

$\tau_{1/2}$, с	456	222	102
P, кПа	35,32	17,32	7,73

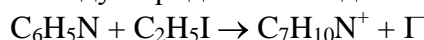
Определите порядок реакции аналитическим и графическим 3-им интегральным методом и рассчитайте константу скорости реакции.

112. При исследовании кинетики каталитического разложения аммиака при $T=1373$ К получены следующая зависимость парциального давления аммиака от времени:

t, с	0	300	456	600	720	900
P, кПа	35,32	23,72	17,68	12,14	7,48	0,52

Определить порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте константу скорости реакции.

113. При изучении реакции между пиридином и иодистым этилом



для одинаковых концентраций двух реагентов (0,1 М) получены следующие данные:

t, с	235	465	720	1040	1440	1920
$[C_6H_5N] \cdot 10^3$, М	85	74	65	56	48	41

Докажите, что реакция имеет общий 2-й порядок интегральным методом (методом подстановки и графическим методом) и найдите константу скорости. Рассчитайте период полураспада.

114. Определите порядок реакции $NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$ аналитическим и графическим 3-им интегральным методом, исходя из следующих данных:

$\tau_{1/2}$, ч	19,15	9,45	4,62
c_0 , моль/л	0,10	0,20	0,40

Рассчитайте константу скорости реакции.

115. Определите порядок реакции дифференциальным методом и константу скорости реакции, если концентрация амилацетата в ходе кислотного гидролиза изменялась следующим образом:

t, мин	10	20	30	40	60
c, моль/л	1,72	1,21	0,85	0,59	0,42

116. Концентрация пропионовой кислоты в ходе синтеза бутилпропионата изменялась следующим образом:

t, мин	15	30	60	120
c, моль/л	0,7	0,34	0,16	0,078

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости реакции и период полураспада.

117. Исходя из следующих данных, определите интегральным методом порядок реакции щелочного гидролиза этилацетата при $25^\circ C$:

$\tau_{1/2}$, ч	8,87	18,5	36,2
c_0 , моль/л	0,02	0,01	0,005

Рассчитайте константу скорости реакции.

118. Разложение хлористого фенилдиазония в воде изучали, измеряя давление. Получены следующие экспериментальные данные:

t, с	0	90	270	810	1620	2640	3600	5100	∞
P, мм рт.ст.	22,62	21,80	20,23	15,99	11,41	7,40	4,88	2,62	0

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости реакции и период полураспада.

119. При определении порядка реакции присоединения брома к этилену получены следующие экспериментальные данные:

$\tau_{1/2}$, ч	32,5	54,4	81,9	163,9	218,1
$c_0 \cdot 10^2$, моль/л	5	3	2	1	0,75

Определите порядок реакции аналитическим и графическим 3-им интегральным методом и найдите константу скорости реакции.

120. Определите дифференциальным методом порядок реакции образования фосгена константу скорости, период полураспада, если получены следующие экспериментальные данные:

t , мин	0	12	18	24	30
$c \cdot 10^3$, моль/л	18,73	17,94	17,64	17,34	17,04

121. При изучении состава жидкой фазы реакции типа $2A \rightarrow B$ спектрофотометрическим методом получены следующие данные:

t , мин	0	10	20	30	40	∞
$[B]$, моль/л	0,000	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости. Вычислите период полураспада.

122. Для реакции $(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$ получены экспериментальные данные по зависимости текущей концентрации исходного вещества от времени:

t , ч	0,00	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
$[(CH_3)_3CBr] \cdot 10^2$, моль/л	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

Найдите порядок реакции дифференциальным методом, константу скорости и период полураспада.

123. При термическом разложении органического нитрила получены следующие данные:

$t \cdot 10^{-3}$, с	0	2	4	6	8	10	12
[нитрил], моль/л	1,10	0,86	0,67	0,52	0,41	0,32	0,25

Определите порядок реакции интегральным методом (методом подстановки и графическим методом), константу скорости и период полураспада.

124. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \rightarrow C$, концентрация вещества А равна 6 моль/л, а вещества В – 5 моль/л. Константа скорости реакции $0,5 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.

125. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \rightarrow 2C$, концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В – 0,5 моль/л. Константа скорости реакции $0,8 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$. Вычислите начальную скорость реакции и в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,1 моль/л.

126. Разложение на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$. Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ при 1173 К. Начальная концентрация – 3,2 моль/л. Определите скорость

реакции при данной температуре в начальный момент и в тот момент, когда разложится 25 % N_2O .

127. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, концентрация вещества А равна 12 моль/л, а вещества В – 10 моль/л. Константа скорости реакции 1,3 л/моль · с. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 30 % вещества В.

128. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, концентрация вещества А равна 0,5 моль/л, а вещества В – 0,8 моль/л. Константа скорости реакции 1,6 л²/моль² · ч. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда концентрация вещества А стала равной 0,2 моль/л.

129. Константа скорости реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C}$ равна 0,6 л²/моль² · с, начальные концентрации вещества А – 2 моль/л, а вещества В – 2,5 моль/л. В результате реакции концентрация вещества В оказалась равной 0,5 моль/л. Рассчитайте скорость реакции в начальный момент времени, концентрацию вещества А и скорость реакции.

130. Константа скорости реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ равна 0,4 л²/моль² · с, начальные концентрации вещества А – 0,03 моль/л, а вещества В – 0,05 моль/л. Рассчитайте скорость реакции в начальный момент времени и по истечении времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,01 моль/л.

131. Константа скорости взаимодействия глюкозы с гексакиназой равна $3 \cdot 10^9$ л/моль · с. Чему равна скорость реакции при концентрации глюкозы $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, гексакиназы – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрации глюкозы уменьшится на 10 %.

132. Вычислите константу скорости реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, ее скорость равна 0,005 моль/л · мин. Определите скорость реакции в тот момент, когда концентрация вещества В уменьшится в 2 раза.

133. Вычислите константу скорости реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$, если при концентрациях веществ А и В, равных соответственно 0,6 и 0,3 моль/л, ее скорость равна 0,15 моль/л · мин. Определите скорость реакции в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшится в 2 раза.

134. Реакция разложения иодоводорода протекает по уравнению $2\text{HI}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г})$ с константой скорости $1,85 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с. Рассчитайте: а) время, за которое прореагирует 99 % исходного вещества, если начальная концентрация была равна 1 моль/с; б) время полупревращения HI.

135. Константа скорости разложения вещества при 50 С равна 0,071 мин⁻¹. Через какое время концентрация вещества уменьшится до 0,0001 моль/л при этой температуре, если начальная концентрация была 0,03 моль/л? Найдите период полупревращения вещества.

136. Скорость реакции первого порядка в начальный момент времени составляла $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л · с. Вычислите время, в течение которого концентрация вещества А уменьшится от 0,26 моль/л до 0,011 моль/л. Определите период полупревращения вещества.

137. Для реакции второго порядка $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ константа скорости равна $3,5 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с. Вычислите время, в течение которого концентрация вещества А уменьшится от 0,3 моль/л до 0,015 моль/л. Определите период полупревращения вещества А.

138. Период полураспада радия 1590 лет. Вычислите константу скорости реакции распада. Через какой промежуток времени распадается 75 % исходного количества радия?

139. Константа скорости омыления эфира при 25 °С равна 0,137 л/моль · с. Определите период полураспада и время, в течение которого прореагирует 25% эфира, если начальная концентрация веществ в реакционной смеси 0,1 моль/л.

140. Константа скорости инактивация пенициллина равна $0,02 \text{ ч}^{-1}$ при 310 К . Вычислите период полупревращения этой реакции. Какая часть пенициллина разложится через 10 часов?

141. Для реакции второго порядка $2A \rightarrow B + C$ установлено, что 75 % вещества А вступает в реакцию в течение 40 минут. Начальная концентрация вещества А равна $0,1 \text{ моль/л}$. Определите константу скорости реакции. Через какой период времени прореагирует 99 % вещества А?

142. Константа скорости реакции гидролиза пестицида при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация пестицида в пробе воды составляет $0,05 \text{ моль/л}$. За какое время концентрация вещества снизится до: а) $0,01 \text{ моль/л}$; б) $0,025 \text{ моль/л}$?

143. Для реакции $O + OH \rightarrow O_2 + H$ константа скорости равна $1,3 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. Определите концентрацию атомов кислорода через 1 мкс в случае, если концентрация атомов кислорода равны $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Определите период полупревращения.

144. Гидролиз инсектицида в воде при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ протекает с константой скорости $2,5 \text{ год}^{-1}$. Некоторое количество инсектицида было смыто в озеро, где его концентрация составила $0,72 \text{ мкг/л}$. Вычислите время, необходимое для уменьшения концентрации вещества в озере до $0,3 \text{ мкг/л}$.

145. Газообразный циклобутен изомеризуется в бутадиев по реакции первого порядка с константой скорости $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $53 \text{ }^\circ\text{C}$. Вычислите время, необходимое для изомеризации циклобутена на 30 % при этой температуре. Определите период полупревращения вещества.

146. Гидролиз ацетата в щелочной среде протекает как реакция второго порядка с константой скорости $0,137 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте время, в течение которого: а) 5%; б) 50 % ацетата гидролизуются при этой температуре.

147. Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости $0,125 \text{ лет}^{-1}$. Чему равна концентрация раствора гормона через месяц, если начальная концентрация гормона $0,01 \text{ моль/л}$? Рассчитайте период полураспада гормона.

148. Сколько времени необходимо для прохождения на 60 % реакции второго порядка, если при этой температуре за 20 минут реакция протекает на 30 %? Начальные концентрации исходных веществ одинаковы и равны 2 моль/л .

149. Реакция первого порядка протекает на 30 % за 7 дней. Через какое время реакция завершится на: а) 50 %; б) 99 %?

150. Установлено, что реакция второго порядка завершается на 75 % за 92 минуты при исходной концентрации реагентов $0,24 \text{ моль/л}$. Какое время потребуется, чтобы при тех условиях концентрации реагентов достигли: а) $0,12 \text{ моль/л}$; б) $0,06 \text{ моль/л}$?

151. Константа скорости реакции при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,5 \text{ мин}^{-1}$. Вычислите период полупревращения при $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (температурный коэффициент реакции равен 2). Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

152. Некоторая реакция характеризуется следующими параметрами уравнения Аррениуса: $A = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, $\Delta E = 86,2 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте константы скорости при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ и при $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите температурный коэффициент реакции.

153. При повышении температуры от 25 до $45 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость реакции увеличилась в 7 раз. Вычислите температурный коэффициент реакции, энергию активации.

154. Рассчитайте период полупревращения реакции при 315 К , ее температурный коэффициент, если энергия активации равна 50 кДж/моль , а константа скорости при 293 К равна $0,05 \text{ мин}^{-1}$.

155. Периоды полупревращения реакции первого порядка равны при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ $5 \cdot 10^{-2}$ часов, при $37 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,76 \cdot 10^{-2}$ часов. Вычислите температурный коэффициент реакции, энергию активации, предэкспоненциальный множитель.

156. Реакция первого порядка проходит на 20 % за 15 минут при 40 °С и на 30 % за 3 минуты при 60 °С. Вычислите температурный коэффициент, энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции.

157. Денатурация вируса – реакция первого порядка с энергией активации 630 кДж/моль. Период полупревращения при 30 °С равен 5ч. Рассчитайте период полупревращения при 37 °С. Вычислите температурный коэффициент реакции.

158. Вычислите значение энергии активации, при которой температурный коэффициент скорости в интервале температур от 27 °С до 37 °С равен 2,5.

159. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100 °С, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль? Вычислите температурный коэффициент реакции.

160, 161. Превращение L - глутамата в α -оксоглутарат катализируется ферментом глутаматдегидрогеназа (ГДН⁺): L - глутамат + ГДГ⁺ → α -оксоглутарат + ГДГН + Н⁺ + NH₃. При разных концентрациях субстрата получены следующие значения начальных скоростей реакции:

[S], ммоль/л	1,68	3,33	5,00	6,67	10,00	20,00
v, ммоль/л·мин	0,172	0,250	0,286	0,303	0,334	0,384

Определите K_m, v_{max} и a_E, если концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10⁻⁵ моль/л.

162, 163. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметра a_E для гидролиза метилового эфира N–бензоил–L–аминомасляной кислоты, катализируемого α -химотрипсином. Получены экспериментальные данные:

[S]·10 ³ , моль/л	2,24	1,49	1,12	0,90	0,75
v·10 ⁷ , моль/л·с	4,25	3,52	3,10	2,77	2,45

Концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10⁻⁵ моль/л.

164, 165. При ферментативном гидролизе этилового эфира L-тирозина в присутствии α -химотрипсина получены зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата:

1/[S], моль ⁻¹	20	50	80	120	150
1/v, с/ммоль	120	170	200	260	300

Найдите v_{max}, K_m, a_E, если концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10⁻⁵ моль/л.

166, 167. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметра a_E для гидролиза метилового эфира N - ацетил L – норвалина, катализируемого α - химотрипсином:

[S]·10 ² , моль/л	4	2	1,33	1	0,8
v·10 ⁷ , моль/л·с	9,7	7,77	6,51	5,5	4,8

Концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10⁻⁵ моль/л.

168, 169. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметра a_E для гидролиза N–глутарил–L– фенилаланин–p–нитроанилида, в присутствии фермента α - химотрипсина.

[S]·10 ⁴ , моль/л	2,5	5	10,0	15,0
v·10 ⁸ , моль/л·с	3,7	6,3	9,8	11,8

Концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10⁻⁵ моль/л.

170, 171. Начальная скорость окисления сукцината натрия в fumarate натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,02	0,004	0,002	0,001	0,00066
$v \cdot 10^6$, моль/л·с	2,34	1,98	1,58	1,24	1

Найдите v_{\max} , K_m и a_E , если концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10^{-5} моль/л.

172, 173. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,070	0,050	0,010	0,005	0,002
v , мм ³ /мин	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Определите константы уравнения Михаэлиса – Ментен и параметр a_E , если концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10^{-5} моль/л.

174, 175. Начальная скорость окисления сукцината натрия в fumarate натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$v \cdot 10^6$, моль/л·с	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определите константы уравнения Михаэлиса – Ментен и параметр a_E , если концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10^{-5} моль/л.

176, 177. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметр a_E для гидролиза метилового эфира N - ацетил L – валина, катализированного α -химотрипсином по следующим экспериментальным данным:

[S], моль/л	0,200	0,124	0,091	0,071	0,060
$v \cdot 10^6$, моль/л·с	4,57	3,84	3,32	2,95	2,70

Концентрация фермента во всех случаях постоянна и равна 10^{-5} моль/л.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

4.1. Электропроводность растворов

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 см². Размерность См·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 См·см²·моль-экв⁻¹.

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

$$V = \frac{1}{C_H} \quad (4.1.1)$$

Между χ и λ существует зависимость:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_H} = \chi \cdot V \cdot 1000, \quad (4.1.2)$$

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

По мере разбавления значение λ стремится к определенному предельному значению λ_{∞} , которое зависит только от эквивалентных электропроводностей катиона (λ_{+}) и аниона (λ_{-}):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}. \quad (4.1.3)$$

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (4.1.4)$$

Зная степень диссоциации, по закону разбавления Оствальда можно вычислить константу диссоциации (K_{δ}) слабого электролита:

$$K_{\delta} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_H. \quad (4.1.5)$$

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

4.2. Гальванические элементы

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

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{катион}}, \quad (4.2.1)$$

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 водородного электрода ($\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{0,5}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}, \quad (4.2.2)$$

где $\tilde{p}_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} / 10^5 \cdot \text{Па}$ – относительное парциальное давление водорода (величина безразмерная), p_{H_2} – парциальное давление водорода, Па

Для кислородного электрода ($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$) уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2}^{0,5}}{C_{\text{OH}^-}^2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}, \quad (4.2.3)$$

где $\tilde{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / 10^5 \cdot \text{Па}$ – относительное парциальное давление кислорода (величина безразмерная), p_{O_2} – парциальное давление кислорода, Па

- для электродов 2-го рода

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{анион}}, \quad (4.2.4)$$

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

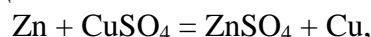
$$\varepsilon = E_2 - E_1, \quad (4.2.5)$$

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

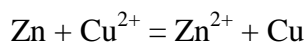
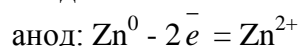
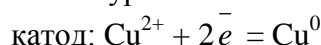
Уравнение токообразующей реакции гальванического элемента записывают как сумму электродных реакций. Например, для *гальванического элемента Якоби-Даниеля*



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

$$\Delta G = -n\varepsilon F, \quad (4.2.6)$$

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

Зная стандартную э.д.с., можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{nFE^0}{RT}}.$$

Литература: [1], с. 234 – 259; [2], с. 112 – 118, 125 – 129.

Таблица 4.1 Стандартные электродные потенциалы при 25⁰С

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,136
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$	0,000
$\text{Br}^- \text{AgBr}, \text{Ag}$	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+ 0,073
$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,222
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+ 0,401
$\text{I}^- \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+ 0,536

Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+ 0,799
Br ⁻ Br ₂ ,Pt	Br ₂ + 2e = 2 Br ⁻	+ 1,065
Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	+ 1,360

Примеры решения задач

Пример 4.1 Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты C₂H₅COOH равна 4,79·10⁻² См/м. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H⁺ и C₂H₅COO⁻ равны 349,8 См·см²/моль и 37,2 См·см²/моль соответственно.

Решение: По закону Кольрауша

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-},$$

поэтому $\lambda_{\infty} = 349,8 + 37,2 = 387$ См·см²/моль.

Рассчитаем эквивалентную электропроводность

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_H} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,135} = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$$

Определим степень диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{3,55}{387} = 0,009$$

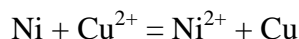
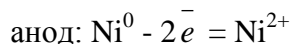
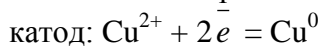
и константу диссоциации $K_D = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C = \frac{0,009^2 \cdot 0,135}{1-0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5}$ (моль / л)

Для нахождения pH среды сначала найдем концентрацию ионов водорода в растворе $[H^+] = \alpha \cdot c = 0,009 \cdot 0,135 = 1,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л, следовательно $pH = -\lg[H^+] = 2,91$.

Ответ: $\lambda = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ $\alpha = 0,009$ $K_D = 1,15 \cdot 10^{-5}$ (моль / л)
pH = 2,91.

Пример 4.2 Составьте схему гальванического элемента из медного и никелевого электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов. Рассчитайте э.д.с. этого элемента. Напишите уравнения электродных процессов. Изменится ли э.д.с., если взять 0,001 М растворы солей? $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = +0,34$ В, $E^0_{(Ni^{2+}/Ni)} = -0,25$ В.

Решение: так как $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} > E^0_{(Ni^{2+}/Ni)}$, то на медном электроде идет процесс восстановления – это катод, а на никелевом электроде – процесс окисления, это анод.



Рассчитаем э.д.с элемента $\varepsilon = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$

$$\varepsilon = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^0_{(Ni^{2+}/Ni)} = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ В}$$

Схема гальванического элемента



Рассчитаем потенциал электродов и э.д.с. гальванического элемента при условиях, отличных от стандартных, для этого воспользуемся уравнением $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{катион}}$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg C_{Cu^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = 0,2615 \text{ В}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E^0_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,059}{2} \lg C_{Ni^{2+}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,3385 \text{ В}$$

$$\varepsilon = E_{катода} - E_{анода} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Ni^{2+}/Ni)} = 0,2615 - (-0,3385) = 0,6 \text{ В}$$

значит, э.д.с. элемента практически не изменится.

Ответ: э.д.с. элемента не изменится.

Контрольные задания

178. Электропроводность растворов.
179. Параметры электропроводности их взаимосвязь.
180. Механизм переноса электричества в растворах. Абсолютная скорость и число переноса иона. Закон Кольрауша.
181. Механизм возникновения электродного потенциала. Уравнение Нернста.
182. Классификация электродов.
183. Электродные процессы в гальваническом элементе. Расчет электродвижущей силы гальванического элемента.
184. Молярная электропроводность раствора с массовой долей 38% H_2SO_4 равна $140 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ при 293 К. Определите удельную электрическую проводимость указанного раствора, если его плотность $1,286 \text{ г/см}^3$.
185. При 295 К удельная электрическая проводимость раствора, содержащего 10% $SrCl_2$, равна $8,86 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, а плотность раствора равна $1,0925 \text{ г/см}^3$. Определите молярную электрическую проводимость данного раствора.
186. Удельная электрическая проводимость $0,135 \text{ М}$ раствора пропионовой кислоты равна $4,79 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при 291 К. Вычислите молярную электрическую проводимость, степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и константу элетролитической диссоциации.
187. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты равна $3,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Молярная электрическая проводимость кислоты при разбавлении $V = 256 \text{ дм}^3/\text{моль}$ равна $174,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Вычислите молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении.
188. Молярная электрическая проводимость $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора уксусной кислоты равна $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ при 298 К. Вычислите константу диссоциации и pH раствора, если подвижности ионов: $\lambda_{CH_3COO^-} = 40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, $\lambda_{H^+} = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.
189. Удельная электрическая проводимость предельно разбавленного раствора этиламина ($C_2H_5NH_3OH$) равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 298 К, а молярная электрическая проводимость этого же раствора равна $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Рассчитайте молярную электрическую проводимость при разбавлении $V = 16 \text{ дм}^3/\text{моль}$. Определите также степень диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и константу диссоциации.
190. Константа диссоциации масляной кислоты (C_3H_7COOH) равна $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ при 298 К. Вычислите степень диссоциации водного раствора кислоты при разбавлении $V = 1024 \text{ дм}^3/\text{моль}$, pH раствора и молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении, если молярная электрическая проводимость равна $41,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.
191. Молярные электрические проводимости $0,1 \text{ М}$ растворов $LiNO_3$, $NaNO_3$, $NaCl$ при 291 К соответственно равны 79,2, 87,2, 92 $\text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Рассчитайте молярную электрическую проводимость $0,1 \text{ М}$ раствора $LiCl$.
192. Для предельно разбавленных растворов KBr , K_2SO_4 , Li_2SO_4 молярная электрическая проводимость равна 151,6, 307, 237,2 $\text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Вычислите молярную электрическую проводимость для предельно разбавленного раствора $LiBr$.

193. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °С равна, соответственно 425, 128,1 и 91 См·см²/моль. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °С?

194. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 298 К равна, соответственно, 425, 128,1 и 91 См · см²/моль. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при данной температуре?

195. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов хлорида калия, нитрата калия и нитрата серебра при 298 К равна, соответственно, 149,9, 145 и 133,4 См · см²/моль. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора хлорида серебра при данной температуре?

196. Удельная электропроводность 4 % раствора серной кислоты при 18 °С равна 0,168 См/см, плотность раствора – 1,026 г/см³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

197 – 226.

Для данного гальванического элемента (таблица 4.2):

- 1) определите анод и катод;
- 2) напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде в работающем гальваническом элементе. Запишите уравнение токообразующей реакции;
- 3) принимая концентрацию ионов у катода 10⁻² моль/л и анода 10⁻³ моль/л, парциальные давления газов p = 1 атм, рассчитайте электродвижущую силу гальванического элемента, энергию Гиббса и константу равновесия токообразующего процесса в данном гальваническом элементе при 298 К.

Таблица 4.2 Варианты к заданию 197 – 226.

Номер варианта	Гальваническая пара	Номер варианта	Гальваническая пара
197	H ₂ ,Pt H ⁺ Zn ²⁺ Zn	212	Ni Ni ²⁺ Fe ²⁺ Fe
198	Ni Ni ²⁺ Zn ²⁺ Zn	213	Ag Ag ⁺ Zn ²⁺ Zn
199	H ₂ ,Pt H ⁺ Cl ⁻ AgCl,Ag	214	H ₂ ,Pt H ⁺ Cu ²⁺ Cu
200	Ni Ni ²⁺ Mg ²⁺ Mg	215	Ag Ag ⁺ H ⁺ H ₂ ,Pt
201	O ₂ ,Pt OH ⁻ Mg ²⁺ Mg	216	Li Li ⁺ Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt
202	Al Al ³⁺ OH ⁻ O ₂ ,Pt	217	Ti ²⁺ Ti OH ⁻ O ₂ ,Pt
203	Br ₂ ,Pt Br ⁻ Zn ²⁺ Zn	218	Li Li ⁺ H ⁺ H ₂ ,Pt
204	H ₂ ,Pt H ⁺ Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt	219	Mn Mn ²⁺ Zn ²⁺ Zn
205	Ag,AgBr Br ⁻ Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt	220	Cu Cu ²⁺ Mg ²⁺ Mg
206	Cl ₂ ,Pt Cl ⁻ Zn ²⁺ Zn	221	Ni Ni ²⁺ OH ⁻ O ₂ ,Pt
207	Ni Ni ²⁺ Cd ²⁺ Cd	222	Ag,AgBr Br ⁻ Br ⁻ Br ₂ ,Pt
208	H ₂ ,Pt H ⁺ OH ⁻ O ₂ ,Pt	223	Al Al ³⁺ Cl ⁻ AgCl,Ag
209	Cd Cd ²⁺ OH ⁻ O ₂ ,Pt	224	Sn ²⁺ Sn OH ⁻ O ₂ ,Pt
210	H ₂ ,Pt H ⁺ Cd ²⁺ Cd	225	I ₂ ,Pt I ⁻ Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt
211	Sn ²⁺ Sn Cl ⁻ Cl ₂ ,Pt	226	Ti ²⁺ Ti Cl ⁻ AgCl,Ag

227. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем 0,16 г сульфата меди в 200 мл воды. Средний коэффициент активности ионов данного раствора равен 0,573. $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ В.

228. В 200 г воды содержится 2,4074 г сульфата магния. Вычислите средний коэффициент активности ионов в этом растворе при 298 К, если потенциал магниевоего электрода в указанном растворе равен $-2,434$ В, а $E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,363$ В.

229. При какой концентрации ионов меди в растворе сульфата меди электродный потенциал медного электрода будет равен нулю? $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ В.

230. Вычислите активность ионов кобальта в растворе хлорида кобальта при 298 К, если потенциал кобальтового электрода в указанном растворе равен $-0,308$ В, а $E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} = -0,277$ В.

231. Цинковый электрод погружен в 0,01 М раствор сульфата цинка. Вычислите, насколько изменится потенциал этого электрода, если раствор сульфата цинка разбавить в 10 раз. Средний коэффициент активности f_{\pm} сульфата цинка равны 0,387 и 0,700 для 0,01 и 0,001 М растворов сульфата цинка.

232. Рассчитайте константу равновесия реакции $ZnSO_4 + Cd = Zn + CdSO_4$ при 25°C по данным а стандартных электродных потенциалах.

233. Три гальванических элемента имеют стандартную э.д.с., соответственно, 0,01, 0,1 и 1 В при 298 К. Рассчитайте константы равновесия реакций, если количество электронов для каждой реакции равно 1.

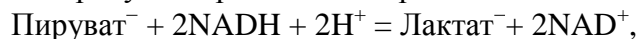
234. Электродвижущая сила элемента $Pt, H_2 | HCl | AgCl, Ag$ при 298 К равна 0,322 В. Чему равен рН раствора соляной кислоты?

235. Рассчитайте э.д.с. элемента

$Pt, H_2 |$ уксусная кислота ($c_1 = 1$ М) $||$ муравьиная кислота ($c_2 = 1$ М) $| H_2, Pt$ при 298 К, если константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,77 \cdot 10^{-5}$, соответственно. Считать коэффициенты активности равными единице.

236. Рассчитать стандартную э.д.с. топливного элемента, в котором протекает реакция $C_2H_6 (г) + 3,5O_2 (г) \rightarrow 2CO_2 (г) + 3H_2O(ж)$, если $\Delta G^{\circ} (C_2H_6) = -32,89$ кДж/моль, $\Delta G^{\circ} (CO_2) = -394,38$ кДж/моль, $\Delta G^{\circ} (H_2O) = -237,2$ кДж/моль.

237. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G^{\circ}$



если известны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:

$E^{\circ}(\text{пируват}^-, \text{лактат}^-) = -0,19$ В, $E^{\circ}(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0,32$ В.

238. Рассчитайте константу равновесия реакции



если при 25 °С и рН = 7 стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны: $E^{\circ}(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0,32$ В, $E^{\circ}(O_2, \text{H}^+, H_2O) = +0,82$ В.

239. Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде



$E^{\circ}(25\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{pH} = 7) = +0,562$ В. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции. В каком направлении пойдет реакция при изменении кислотности раствора до: а) рН = 4, б) рН = 9?

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия, будучи наукой о поверхностных явлениях и свойствах дисперсных систем, создает теоретическую основу для научного обоснования многих технологических процессов пищевой промышленности. В дисперсном состоянии находятся многие готовые пищевые продукты, сырье и полуфабрикаты. Приготовление майонеза, соусов, кремов основано на процессах эмульгирования, получение простокваши и сыра является процессом коагуляции, при приготовлении теста огромное значение

имеют явления набухания. Теоретические закономерности этих и других процессов изучает коллоидная химия.

5. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция - процесс самопроизвольного концентрирования газов или растворенных веществ на поверхности раздела фаз.

Вещества, которые могут адсорбироваться, называются *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*, а вещества, которые адсорбируют на своей поверхности – *адсорбенты*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Для количественного описания адсорбции применяют три величины:

1. *Избыточная (гиббсовская) адсорбция* (Γ_i) характеризует избыток адсорбата в поверхностном слое единицы поверхности по сравнению с глубинным слоем в растворах,

$$[\Gamma_i] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2};$$

$$\Gamma_i = C_i^s - C_i, \quad (5.1)$$

где C_i^s – молярная концентрация вещества в поверхностном мономолекулярном слое, моль/м²;

C_i – молярная концентрация вещества в мономолекулярном слое, моль/м²;

2. *Абсолютная адсорбция* (A_i) – общее количество адсорбата в поверхностном слое единицы поверхности, $[A_i] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$:

$$A_i = \frac{V_i^s}{S_{1,2}}, \quad (5.2)$$

где V_i^s – количество вещества в поверхностном слое, моль.

$S_{1,2}$ – площадь поверхности адсорбента, м².

3. *Удельная адсорбция* (a).

Если измерить площадь поверхности $S_{1,2}$ трудно, то количество v - компонента относят к массе адсорбента, $[a] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

$$a = \frac{v}{m}, \quad (5.3)$$

где m – масса адсорбента, кг; v - количество адсорбата, моль.

В зависимости от природы контактирующих фаз различают адсорбцию на границах: газ – жидкость; газ – твердое тело; жидкость – твердое тело.

График зависимости количества адсорбированного вещества от его равновесного парциального давления или от равновесной концентрации в растворе называется *изотермой адсорбции*. Уравнение, описывающее изотерму адсорбции, называется *уравнением изотермы адсорбции*.

Изотерма адсорбции на границе **газ-жидкость** описывается *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (5.4)$$

где Γ – избыточная (гиббсовская) адсорбция растворенного вещества, моль/м²;

C – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К;

$\frac{d\sigma}{dC}$ - изменение поверхностного натяжения раствора при изменении его концентрации на величину dC .

Изотерма адсорбции на границе **газ-твердое тело** в области низких и высоких давлений описывается *уравнением Ленгмюра* (5.5), а в области средних давлений адсорбтива *уравнением Фрейндлиха* (5.6).

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (5.5)$$

где a – удельная адсорбция при парциальном давлении компонента в газовой фазе p , моль/кг; a_{∞} – емкость адсорбционного мономолекулярного слоя, моль/кг; K – константа адсорбционного равновесия.

$$a = K \cdot p^n \quad (5.6)$$

где K и $\frac{1}{n}$ – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, а также от условий адсорбции.

Постоянные K и n находят из опытных данных. Для этого проводят серию опытов, определяя a_i при различных p_i и уравнение Фрейндлиха представляют в логарифмическом виде:

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (5.7)$$

В координатах $\ln a - \ln C$ уравнение прямой не проходит через начала координат. Тангенс угла наклона равен $\frac{1}{n}$, а отсечение на оси ординат – $\ln K$.

Процесс ионообменной адсорбции описывается *уравнением Никольского*:

$$\frac{z_1 \sqrt[n]{\Gamma_1}}{z_2 \sqrt[n]{\Gamma_2}} = K \cdot \frac{z_1 \sqrt[n]{C_1}}{z_2 \sqrt[n]{C_2}} \quad (5.8)$$

где Γ_1 и Γ_2 – удельные адсорбции 1-го и 2-го иона при их равновесной концентрации в растворе C_1 и C_2 ; K – константа, зависящая от природы веществ в системе и от условий адсорбции.

Литература: [4] – с.15 – 77.

Контрольные задания

240. Назовите вещества, наиболее часто употребляемые в качестве адсорбентов.
241. Что такое удельная поверхность адсорбента? В каких единицах измеряется эта величина?
242. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами?
243. В чем состоит принципиальное отличие химической адсорбции от физической? Предложите не менее трех экспериментальных способов и критериев, позволяющих установить вид адсорбции?
244. Изложите теорию мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (модель, вывод основного уравнения, изотерма адсорбции).
245. Как определить константы уравнения Ленгмюра, если Вам удалось экспериментально измерить величину адсорбции газа при различных давлениях этого газа?
246. Изложите теорию полимолекулярной адсорбции БЭТ (модель, основное уравнение и его анализ, ограничения).
247. Изотерма адсорбции из растворов часто описывается уравнением Фрейндлиха. Запишите уравнение Фрейндлиха, переведите его в линейную форму. Как определить константы уравнения Фрейндлиха, если есть экспериментальные данные по адсорбции в некотором интервале концентрации.

248. Как влияют размеры пор адсорбента на его адсорбционную способность? В чем заключается обращение правила Дюкло-Траубе при адсорбции на неполярных адсорбентах органических веществ из водных растворов?

249. Сформулируйте правило уравнивания полярностей Ребиндера. Сформулируйте задачу, которую можно решать с помощью этого правила.

250. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) следует выбирать, если из водного раствора требуется адсорбировать органические вещества.

251. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) следует выбирать для очистки питьевой воды от примесей фенола?

252. Какие адсорбенты (полярные или неполярные) следует выбирать для получения абсолютного спирта, т.е. для извлечения из спирта следов воды.

253. Приведите примеры адсорбционных процессов в технологии пищевых производств.

254. Раствор уксусной кислоты объемом 60 мл с концентрацией 0,1 моль/мл взболтали с 2 г адсорбента. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия ($c=0,05$ моль/л). На титрование затрачено 15,0 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

255. Какой объем воздуха может быть очищен от паров бензина до остаточного содержания их $1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³ достаточно медленным пропусканием его через адсорбер, заполненный 1660 кг активного угля, если начальное содержание бензина в воздухе 0,02 кг/м³, а адсорбционная активность угля по бензину равна 0,25 кг/кг? Сколько бензина (кг) будет при этом возвращено производству?

256. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T=293$ К, площадь сечения одной молекулы $s_0 = 49 \cdot 10^{-20}$):

p/p_s	0,06	0,12	0,20	0,30	0,40	0,50
a , моль/кг	0,40	0,55	0,68	0,83	0,98	1,20

257. Для адсорбции бензола на саже определите интервал применимости эмпирического уравнения Фрейндлиха и его константы из следующих данных:

P , Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$a \cdot 10^2$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

258. Графическим методом определите константы уравнения Фрейндлиха по данным адсорбции оксида углерода на угле при температуре 42 С:

a , см ³ /г	16,2	19,4	25,7	31,7	37,6	43,4
P , мм.рт.ст	2,6	4,0	7,2	11,7	14,8	18,7

6. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

6.1. Дисперсное состояние вещества.

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 $[d]$ = 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:

$$D = \frac{1}{d}, \quad [D] = \text{см}^{-1} \text{ или } \text{м}^{-1} \quad (6.1)$$

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:

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

$$S_{y\partial} = \frac{S_{\partial.ф.}}{m_{\partial.ф.}}, \quad [S_{y\partial}] = \frac{\text{см}^2}{\text{г}} \text{ или } \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}. \quad (6.2)$$

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

а) для сферической частицы (d – диаметр сферической частицы (м), ρ – плотность сферической частицы (кг/м³)):

$$S_{y\partial} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad (6.3)$$

б) для цилиндрической частицы (d - диаметр цилиндра (м), ρ – плотность цилиндрической частицы (кг/м³)):

$$S_{y\partial} = \frac{4}{d \cdot \rho} \quad (6.4)$$

в) для пластинчатой частицы (d – толщина пластинчатой частицы (м), ρ – плотность пластинчатой частицы (кг/м³)):

$$S_{y\partial} = \frac{1}{d \cdot \rho} \quad (6.5)$$

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 6.1).

Для перевода численной концентрации в массовую используют формулу (6.6), где V₁ – объем одной частицы (м³), ρ – плотность материала частиц (кг/м³):

$$v_M = V_1 \cdot \rho \cdot v_n \quad (6.6)$$

Таблица 6.1 Выражения концентрации дисперсной фазы

Концентрация	Определение	Единицы измерения
Численная – v _ч	Число частиц N в единице объема дисперсной системы $(V_{ДС}), v_n = \frac{N}{V_{ДС}}$	м ⁻³

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

Литература: [4] - с.7,8

Контрольные задания

259. Вычислите удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром $7,0 \cdot 10^{-9}$ м. Плотность золота равна 19320 кг/м^3 .

260. Определите удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра, полученного при дроблении 1,2 г серебра на частицы шарообразной формы с диаметром $1,0 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность серебра 10500 кг/м^3 .

261. Какова поверхность куба, имеющего ребро 1 см? Какова общая площадь поверхности того же материала, если он измельчен на кубики коллоидного размера, имеющие ребро 10^{-7} см. Выразите результаты в м².

262. Массовая концентрация пыли в воздухе рабочей зоны помещения составляет 5 мг/м^3 . Определить численную концентрацию пыли, если средний диаметр частиц составляет 4 мкм, а их плотность $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

263. 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 – $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

264. Вычислите суммарную площадь поверхности шарообразных частиц золя ртути с диаметром $2,5 \cdot 10^{-8}$ м. Золь получен дроблением 5,2 г ртути. Плотность ртути 13546 кг/м^3 .

265. Рассчитайте суммарную площадь поверхности частиц золя сульфида мышьяка и число частиц в 0,5 л золя, если 1 л золя содержит 2,25 г As_2S_3 . Частицы золя имеют форму кубиков длиной ребра $1,2 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность сульфида мышьяка равна 3506 кг/м^3 .

266. Аэрозоль получен распылением 0,5 г угля в 1 м^3 воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8 \cdot 10^{-5}$ м. Определите удельную поверхность и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.

267. 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/м^3 .

268. Найдите удельную поверхность пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль была просеяна через сита с отверстиями в $5 \cdot 10^{-2}$ мм (плотность угля $1,8 \text{ г/см}^3$).

269. 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 м^3 ?

270. Массовая концентрация раствора белка составляет 20 г/л. Вычислите численную концентрацию раствора, приняв частицы дисперсной фазы сферическими с радиусом 100 мкм и плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$.

6.2. Состав и строение коллоидных систем

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

Ллиофобные золи имеют *мицеллярное* строение.

Мицелла в целом электронейтральная частица и состоит из:

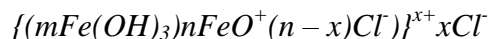
а) *электронейтрального ядра*, представляющего собой агрегат молекул низкомолекулярных соединений или микрокристалл (например, $mFe(OH)_3$, где $m=20...500$);

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 имеющих 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.

Исходя из указанного выше можно написать *формулу мицеллы* золя гидроксида железа:



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*).

Литература: [4] - с.101 -115.

Контрольные задания

271 - 291. При достаточно медленном введении вещества В в разбавленный раствор вещества А возможно образование гидрозоля вещества С. Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя при условии $p_B > p_A$. Какое из рекомендованных веществ является наиболее экономичным коагулятором этого золя?

Вариант	А	В	С	Коагулятор
271	NaI	AgNO ₃	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
272	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	KCl; Zn(Ac) ₂ ; AlCl ₃
273	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂ ; AlCl ₃ ; NaAc
274	BaCl ₂	CaSO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl; AlCl ₃ ; Zn(Ac) ₂
275	BeCl ₂	NH ₄ OH	Be(OH) ₂	Na ₂ SO ₄ ; ZnCl ₂ ; KNO ₃
276	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	Ba(NO ₃) ₂ ; KAc; Na ₂ SO ₄
277	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; CaCl ₂
278	(NH ₄) ₂ S	ZnCl ₂	ZnS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; NaCl; K ₃ PO ₄

279	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	BaBr ₂ ; K ₂ SO ₄ ; NaCl
280	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; MgCl ₂
281	CoCl ₂	(NH ₄) ₂ S	CoS	NaCl; K ₂ SO ₄ ; CaCl ₂
282	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	NH ₄ Cl; Na ₂ SO ₄ ; BaCl ₂
283	CdCl ₂	H ₂ S	CdS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; CaBr ₂ ; NaCl
284	AgNO ₃	KI	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
285	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₂ SO ₄ ; NH ₄ NO ₃ ; AlCl ₃
286	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Ba(NO ₃) ₂ ; CaAc; KNO ₃
287	K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	Ag ₂ CrO ₄	Zn(NO ₃) ₂ ; NH ₄ NO ₃ ; NaAc
288	Hg ₂ (NO ₃) ₂	KI	Hg ₂ I ₂	KNO ₃ ; Zn(NO ₃) ₂ ; NaAc
289	Pb(NO ₃) ₂	HCl	PbCl ₂	NaNO ₃ ; ZnCl ₂ ; KAc
290	Pb(NO ₃) ₂	KI	PbI ₂	Ca(OH) ₂ ; NH ₄ NO ₃ ; AlBr ₃
291	Na ₂ SiO ₃	HCl	H ₂ SiO ₃	Na ₂ SO ₄ ; Al(NO ₃) ₃ ; NH ₄ Cl

292. Для получения золя AgCl смешали 12 мл 0,02 н. раствора KCl со 100 мл 0,05 н. раствора AgNO₃. Написать формулу мицеллы этого золя. Какой из электролитов будет иметь меньший порог коагуляции – MgCl₂ или K₂SO₄?

293. Какой объем 0,002н. раствора хлорида бария надо добавить к 0,03л. 0,0006н. сульфату алюминия, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария

294. Золь гидроксида железа получен смешиванием равных объемов 0,002н. NaOH и 0.0003н. Fe₂(SO₄)₃. Какой знак заряда имеют частицы золя? Составьте формулу мицеллы.

295. В каком порядке следует сливать растворы: а) H₃AsO₃ и (NH₄)₂S; б) CdCl₂ и Na₂S, чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательные электрические заряды? Напишите формулу мицелл образующегося золя.

296. Какой объем 0,001М AsCl₃ надо добавить к 0,02л 0,003М H₂S, чтобы не произошло образования золя сульфида мышьяка, а выпал осадок As₂S₃?

297. Какой объем 0,005 н. раствора AgNO₃ надо прибавить к 25 мл 0,016 н. раствора KI, чтобы получить отрицательно заряженный золь AgI? Написать формулу мицеллы золя.

6.2. Свойства коллоидных систем

Литература: [4] - с.89 – 123.

Контрольные задания

298. Какова природа броуновского движения частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде? Как характеризовать интенсивность броуновского движения частиц?

299. Чем обусловлено броуновское движение частиц дисперсной фазы? В каких системах возможно броуновское движение? Приведите примеры.

300. В чем заключается явление диффузии? Виды диффузии. От каких факторов зависит скорость диффузии?

301. Что такое седиментация? Считая, что шарообразная частица равномерно оседает в жидкой среде под действием силы тяжести, выведите формулу для скорости седиментации.

302. Каким способом можно увеличить скорость седиментации коллоидных частиц?

303. Что такое осмос, его причины и следствия. Как зависит осмотическое давление от размеров частиц дисперсной фазы?

304. Каковы возможные причины возникновения двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз. Как изменяется потенциал с расстоянием от поверхности?

305. На примере мицеллы золя сульфида цинка, стабилизированного хлоридом цинка, расскажите строение двойного электрического слоя. Укажите потенциалобразующие ионы и противоионы. Изобразите график, иллюстрирующий падение потенциала в двойном электрическом слое мицеллы.

306. Что называют электрокинетическим потенциалом? Как определить ζ -потенциал частиц золя экспериментально? Какие факторы влияют на электрокинетический потенциал?

307. Из 4-х электролитов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_4 , Na_3PO_4 , MgCl_2 выберите тот, который сильнее сжимает ДЭС и поэтому его выгоднее использовать в качестве коагулянта золя с положительно-заряженными коллоидными частицами.

308. Вам предложены 4 электролита: FeCl_3 , CaCl_2 , K_2SO_4 , Na_3PO_4 . Выберите электролит, который может вызвать перезарядку частиц золя, если известно, что при электрофорезе коллоидные частицы передвигаются к отрицательному электроду.

309. Перечислите электрокинетические явления и объясните чем они обусловлены.

310. В чем заключается явление электрофореза? От каких факторов зависит скорость электрофореза? Как по скорости электрофореза определить электрокинетический потенциал?

311. Что такое электроосмос? Опишите явление, обратное электроосмосу?

312. Что такое электрофоретическое торможение, релаксационный эффект? В каких случаях их следует учитывать при расчете электрокинетического потенциала?

313. Вычислить электрокинетический потенциал частиц золя морковного сока, если скорость электрофореза частиц в электрическом поле $12,4 \cdot 10^{-6}$ м/с, расстояние между электродами 15 см, разность потенциалов на электродах 180 В, относительная диэлектрическая проницаемость среды 55,2, а вязкость среды при $t=25^\circ\text{C}$ составляет $5,8 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

314. Назовите известные Вам электрокинетические явления. Приведите примеры этих явлений.

315. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему?

316. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуется рассеяние света в системе?

317. Напишите уравнение Рэлея, дайте его анализ. Каковы границы применимости уравнения Рэлея.

318. В чем заключается явление светопоглощения? Напишите уравнение Ламберта-Бугера-Бера и проанализируйте его.

7. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Литература: [4] - с.124 - 148.

Контрольные задания

319. Что такое агрегативная и седиментационная устойчивость золя? Приведите примеры системы:

- а) обладающей агрегативной, устойчивости,
- б) потерявшей седиментационную устойчивость.

320. Почему лиофильные системы обладают агрегативной устойчивостью? Назовите основной фактор устойчивости. Как разрушить лиофильную дисперсную систему? Что такое лиотропные ряды?

321. Почему лиофобные дисперсные системы являются термодинамически неустойчивыми? Назовите факторы, обеспечивающие кинетическую устойчивость лиофобных систем?

322. Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной дисперсной системы?

323. Для лиофобных зелей, стабилизированных двойным электрическим слоем, характерна высокая чувствительность к введению электролитов. Что такое нейтрализационная и концентрационная электролитная коагуляция? Какие электролиты могут вызвать нейтрализационную коагуляцию золя берлинской лазури $K_4[Fe(CN)_6]$, стабилизированного $FeCl_3$?

324. Золь иодида серебра был получен при смешивании растворов нитрата серебра и иодида аммония. Коагулирующая способность хлорида магния по отношению к этому золю больше коагулирующей способности сульфата натрия. Какая формула мицеллы этого золя?

325. Расположите электролиты: $NaCl$, KBr , $BaSO_4$, Li_3PO_4 , $K_4[Fe(CN)_6]$ в порядке увеличения их коагулирующей способности по отношению к золю гидроксида алюминия полученного методом гидролиза

326. В три колбы было налито по 20 мл золя $Fe(OH)_3$. Для того, чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить: в первую колбу – 2,1 мл 1 н. раствора KCl , во вторую – 12,5 мл 0,01 н. раствора Na_2SO_4 , а в третью – 7,4 мл 0,001 н. раствора Na_3PO_4 . Вычислить порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда золя.

327. Какой объем 0,0025M KI надо добавить к 0,035л 0,003н. $Pb(NO_3)_2$, чтобы получить золь иодида свинца и при электрофорезе противоионы двигались бы к аноду. Напишите формулу мицеллы золя.

328. Какой объем 0,001M $FeCl_3$ надо прибавить к 0,03л 0,002н. $AgNO_3$, чтобы частицы золя хлорида серебра в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

329. Для получения золя $AgCl$ смешали 12 мл 0,02 н. раствора KCl со 100 мл 0,05 н. раствора $AgNO_3$. Написать формулу мицеллы этого золя. Какой из электролитов будет иметь меньший порог коагуляции – $MgCl_2$ или K_2SO_4 ?

330. Какой объем 0,001M $FeCl_3$ надо прибавить к 0,03л 0,002н. $AgNO_3$, чтобы частицы золя хлорида серебра в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

331. На примере золя берлинской лазури, стабилизированного $K_4[Fe(CN)_6]$, объясните влияние неиндифферентных электролитов на ДЭС. Какой электролит можно добавить к данному золю чтобы:

- а) повысить ξ - потенциал;
- б) понизить ξ - потенциал.
- в) вызвать перезарядку коллоидных частиц.

332. Порог коагуляции золя Al_2O_3 с отрицательно заряженными коллоидными частицами хлорида калия $C_k(KCl)$ составляет $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Определить порог

коагуляции этого золя электролитами: а) CaCl_2 , б) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, в) Na_2SO_4 . Выберите из предложенных солей наиболее эффективный электролит-коагулянт.

333. Золь хлорида серебра с отрицательно заряженными коллоидными частицами скоагулировал после добавления к нему K_3PO_4 в количестве равном $0,21 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Рассчитать пороги коагуляции этого золя следующими электролитами: а) NaNO_3 , б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

334. Написать формулу мицеллы золя сульфида меди (CuS), стабилизированного сульфидом калия. Каков знак заряда коллоидной частицы этого золя? Назовите электролит, который может вызвать снижение ξ - потенциала частиц этого золя ?

335. Определите порог коагуляции золя As_2S_3 , если известно, что для коагуляции $1,5 \cdot 10^{-3}$ м³ золя потребуется $1,2 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора NaCl концентрацией $0,5$ кмоль/м³.

336. Написать формулу мицеллы золя As_2S_3 , стабилизированного Na_2S . Назовите индифферентный электролит, который было бы выгодно использовать для коагуляции этого золя, так как порог коагуляции золя этим электролитом был бы небольшим.

337. Порог коагуляции золя с положительно заряженными частицами хлоридом натрия составляет $4,2$ ммоль/л. Пользуясь правилом Шульце-Гарди, оцените порог коагуляции этого золя следующими электролитам: Na_3PO_4 , ZnSO_4 , AlCl_3 ?

338. Какой электролит при добавлении к золю гидроксида железа, стабилизированного FeCl_3 , может вызвать перезарядку коллоидных частиц? Можно ли наблюдать при добавлении такого электролита явление неправильных рядов?

8. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

8.1 Суспензии

Литература: [4] - с.194 - 239.

339. Какие системы называют суспензиями? В чем состоит их принципиальное отличие от лиофобных зелей? Назовите пищевые продукты, которые являются суспензиями.

340. Приведите схему классификации суспензий по размерам частиц дисперсионной фазы. К какому классу на Ваш взгляд следует отнести следующие суспензии: а) суспензия крахмала в воде, б) взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известка), приготовленная для побелки стен и потолков, в) суспензия глины в воде, г) взвесь речного песка в воде.

341. Приведите схему классификации суспензий по концентрации частиц дисперсной фазы. К какому классу следует отнести следующие суспензии: а) томатная паста, б) зубная паста, в) кофейный напиток, г) шоколадный напиток.

342. Какие оптические явления можно наблюдать: а) в грубых суспензиях, б) в высокодисперсных суспензиях ($d \sim 10^{-5}$ см). Выполняется ли для суспензий закон светорассеяния Релея? Можно ли видеть частицы суспензии в микроскоп?

343. Какие электрокинетические явления наблюдаются в суспензиях? В чем заключается электрофоретический метод нанесения покрытий на поверхность.

344. Что такое агрегативная и седиментационная устойчивость суспензии? Можно ли по виду осадка, полученного в результате седиментации, судить об агрегативной устойчивости суспензии?

345. Что такое стабилизатор суспензии? Какие вещества применяют в качестве стабилизаторов?

346. Как влияет присутствие высокомолекулярных соединений в жидкой среде на устойчивость суспензий? Что такое сенсбилизация?

346. Что такое критическая концентрация структурообразования? Перечислите основные факторы, влияющие на структурообразование.

347. Назовите и охарактеризуйте основные методы разрушения суспензий.

8.2 Эмульсии

Литература: [4] - с.241 - 261.

348. Что такое эмульсия? Приведите схему классификации эмульсий по концентрации частиц дисперсной фазы. Приведите пример эмульсии каждого класса.

349. Как классифицируются эмульсии по полярности дисперсной фазы и дисперсной среды. Приведите примеры природных эмульсий I и II рода.

350. Приведите схему классификации методов получения эмульсий. Охарактеризуйте конденсационные методы получения.

351. Что такое эмульгатор? Назовите основные классы эмульгаторов.

352. Какие природные продукты используют в качестве эмульгаторов в кулинарии?

353. Учитывая, что полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы - к неполярной, изобразите адсорбционно - сольватный слой, который образуют на поверхности капельки ПАВ:

а) в случае прямой эмульсии

б) в случае обратной эмульсии.

354. Какая эмульсия прямая или обратная получится при диспергировании сравнимых количеств воды и масла, если в качестве эмульгатора использовать гидрофильный порошок, например гипс. Какой фактор обеспечивает агрегативную устойчивость эмульсии?

355. Что такое агрегативная устойчивость эмульсий? Назовите факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость эмульсий.

356. Что такое обращение фаз эмульсий. Приведите пример этого явления. Какое свойство эмульгатора влияет на тип эмульсии?

357. Как называется осаждение капелек дисперсной фазы в эмульсии под действием силы тяжести? Как ускорить этот процесс? Приведите примеры.

358. Назовите и дайте краткую характеристику основных методов разрушения эмульсий. Что такое деэмульгатор?

359. Назовите пищевые продукты, которые являются эмульсиями? Какой салат усваивается организмом легче: заправленный растительным маслом или майонезом?

360. К какому типу эмульсий относятся используемые в косметике питательные кремы? Приведите пример других эмульсий, используемых в косметике.

361. Какие строительные материалы изготавливаются в виде эмульсий?

362. Можно ли утверждать, что в процессе стирки образуются эмульсия? Если да, то какого типа прямая или обратная, и что в этом случае является эмульгатором.

8.3 Пены

Литература: [4] - с.262- 285.

363. Что такое пены? Структура монодисперсных и полидисперсных пен.

364. Диспергационные методы получения пены. Назовите устройство для получения пены диспергационными методами.

365. Конденсационные методы получения пены.

366. С помощью каких величин можно оценить дисперсность пены? Назовите экспериментальные методы определения дисперсности пены.

367. Структурно-механические свойства пен и оптические свойства пены.

368. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами? В чем заключается агрегативная устойчивость пены? В чем заключается седиментационная устойчивость пены?

369. Что такое пенообразователь? Какие вещества обычно являются пенообразователями? Стабилизация пен специальными добавками. Приведите примеры добавок всех 5-ти групп.

370. Методы разрушения пен. Как предупредить пенообразование.

371. Перечислите физические методы разрушения пен. Их достоинства и недостатки.

372. Какие пищевые продукты мы употребляем в виде пены? Назовите области применения пен. Где можно использовать твердые пены.

8.4 Аэрозоли

Литература: [4] - с.286 -309.

373. Что такое аэрозоли? Приведите примеры:

- а) атмосферных аэрозолей,
- б) бытовых аэрозолей,
- в) промышленных аэрозолей.

374. Приведите схему, иллюстрирующую классификацию аэрозолей:

- а) по агрегатному состоянию фазы,
- б) по дисперсности.

375. Приведите схему, иллюстрирующую классификацию методов получения аэрозолей. Приведите пример аэрозоля, полученного каждым из методов.

376. Многие свойства аэрозолей зависят от концентрации частиц дисперсной фазы. Дайте определение:

- а) массовой концентрации,
 - б) численной (частичной) концентрации.
- Укажите размерность этих величин.

377. Запишите уравнение, позволяющее определить интенсивность света, рассеиваемого частицами аэрозоля. Что означает каждая буква в этом уравнении?

378. Покажите, с помощью уравнения Релея, что красный свет ($\lambda=720$ нм) рассеивается меньше, чем синий ($\lambda=460$ нм) и зеленый ($\lambda=540$ нм). Объясните, почему небо голубое, а облака белые. Для каких аэрозолей можно применять уравнение Релея?

379. Сравните электрические свойства аэрозоля и лиозоля. В чем заключается их принципиальные отличия? Почему аэрозоли в отличие от лиозолей являются агрегативно неустойчивыми системами?

380. Опишите методы разрушения аэрозолей, пригодные для очистки атмосферного воздуха.

381. Опишите методы разрушения аэрозолей, пригодные для рассеивания облаков и туманов.

382. Изобразите схему, иллюстрирующую области применения аэрозолей в различных областях человеческой деятельности.

383. Диспергирование вещества при помощи аэрозольных баллонов. Что такое фреоны?

8.5 Порошки

Литература: [4] - с.310 - 326.

384. Что такое порошки? Приведите пример пищевых продуктов, которые следует отнести к порошкам

385. Приведите схему классификации порошков по размерам частиц дисперсионной фазы. К какому классу следует отнести следующие системы: а) сахарную пудру, б) манную крупу, в) пшеничную муку, г) картофельный крахмал.

386. Назовите основные методы получения порошков. Что такое понизители твердости?

387. Что такое адгезия и аутогезия? Усиливаются или ослабевают адгезионные взаимодействия с уменьшением размеров частиц порошка? Как адгезионные взаимодействия сказываются на таких негативных свойствах порошка как:

а) слеживаемость ;

б) прилипаемость к поверхности тары.

388. Какие порошки обладают более высокой текучестью грубодисперсные или высокодисперсные? Какие порошки легче распыляются: гидрофильные или гидрофобные?

389. Какие величины определяют, если проводят дисперсионный анализ порошка. Назовите методы, которыми осуществляется дисперсионный анализ порошков.

390. Что такое седиментационный анализ? Как выглядит кривая седиментации: а) для полидисперсных порошков; б) для монодисперсных порошков?

391. В чем суть ситового анализа?

392. Какие факторы влияют на слеживание порошков. Как можно бороться со слеживанием?

393. Назовите пищевые продукты или пищевое сырье, которые выпускаются: а) в виде порошков; б) в виде гранул, брикетов или таблеток.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / Под ред. А.Г. Стромберга – М.: Высш. шк., 2001. – 527 с.

2. Задачи по физической химии: Учебное пособие / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин – М.: Издательство «Экзамен», 2003. – 320 с.

3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя – Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 1967. – 184 с.

4. Гельфман М.И. Ковалевич О.В. Юстратов В.П. Коллоидная химия. –СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 336с.

Дополнительная:

1. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие для нехим. спец. вузов / В.М. Байрамов – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 320 с.

2. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. пособие / Н.В.Карякин.- М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.

3. Жуков Б.Д. Коллоидная химия: учебник / Б.Д. Жуков. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 384 с.

