



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

Кафедра технологии мясных,
молочных продуктов и химии

Б1.О.20 Физическая и коллоидная химия

Методические указания
для выполнения расчетно – графической работы

Направление подготовки
19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания

Профиль подготовки
Технология организации ресторанного дела

Квалификация выпускника
Бакалавр

Уфа - 2020

Рекомендовано к изданию методической комиссией факультета пищевых технологий (протокол № 8 от «26» марта 2020 г.)

\

Составитель: канд.хим.наук Ганиева Е.С.

Ответственный за выпуск:
заведующий кафедрой ТММП и Х

д.с.- х.н., проф.
Х.Х.



Тагиров

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 самостоятельной работы студентов II курса факультета пищевых технологий по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», в котором представлены задания по основным разделам физической химии: химическая термодинамика, фазовые равновесия, химическая кинетика и электрохимия, и коллоидной химии: поверхностные явления, лиофобные дисперсные системы, лиофильные дисперсные системы, микрогетерогенные системы.

Данные задания предназначены для контроля самостоятельной работы студентов при изучении теоретических основ физической и коллоидной химии и приобретения навыков физико-химического расчета.

Каждый студент выполняет задания согласно варианту, определяемому преподавателем. 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.

С целью привития навыков работы со справочной литературой в некоторых задачах отсутствуют некоторые данные, необходимые для их решения. Студент должен самостоятельно отыскать их в справочных изданиях.

Литература

1. Нигматуллин, Н. Г. Физическая и коллоидная химия [Текст] : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по технологическим специальностям / Н. Г. Нигматуллин ; МСХ РФ, Башкирский ГАУ. - 2-е изд., испр. и доп. - Санкт-Петербург ; Москва ; Краснодар : Лань, 2015. - 275 с.
2. Нигматуллин, Н. Г. Физическая и коллоидная химия [Текст] : учебное пособие для бакалавров / Н. Г. Нигматуллин ; МСХ РФ, Башкирский ГАУ. - Уфа : Башкирский ГАУ, 2014. - 276 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия [Текст] : учебник/А.Г.Стромберг.- 5-е изд., испр.- М.: Высшая школа, 2003.
4. Задачи по физической химии [Текст] : Учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. - М.: Экзамен, 2003, 2005.
5. Гельфман, М. И. Коллоидная химия [Текст] : учебник / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. - 4-е изд., стер. - СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2008. - 332 с.
6. Зимон, А. Д. Коллоидная химия [Текст] : учеб. для студ., обуч. в технологических, педагогических, медицинских, с.-х. вузах, по направлению "Химия" / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. - 2-е изд., доп. и испр. - М. : ВЛАДМО, 1999. - 320 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя – Издательство «Химия», Ленинградское отделение, 1967. – 184 с.

РАЗДЕЛ 1 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1 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 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 (задание 1) 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: $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,98 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,082(\text{л} \cdot \text{атм})/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Формулы в таблицах 1.1 и 1.2 приведены для 1 моля вещества.

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

Выполнение задания 2 дает возможность усвоить методику определения параметров ΔH , ΔS , Δc и ΔG химических реакций в стандартных условиях и при любой другой температуре, а также наглядно увидеть по графикам характер изменения параметров $\sum n_i c_{\text{исх}}$, $\sum n_j c_{\text{прод}}$ и ΔH_T в зависимости от температуры. Для этого воспользуйтесь данными таблицы 1.3 и 1.4.

Тепловой эффект реакций при стандартных условиях определяется по формуле

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

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

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

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

в котором Δc - разность суммы теплоемкостей продуктов и исходных реагентов

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

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

При этом можно сделать следующие допущения:

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

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

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

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

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

из которой следует

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

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

Графики зависимостей $\sum n_j c_{усл} = f(T)$, $\sum n_j c_{прод} = f(T)$ и $\Delta H_T = f(T)$ строятся по четырем значениям температуры, при этом необходимо произвольно выбрать два промежуточных значения температуры и вычислить соответствующие им параметры $\sum n_i c_{усл}$, $\sum n_j c_{прод}$ и ΔH_T .

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

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

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

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (8)$$

Вычисление ΔG_{298}^0 проводят по формуле

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (9)$$

Значение ΔG_T определяют по аналогичной формуле

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (10)$$

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

Литература: [1], с.59 – 105; [3], с.23 – 25, 32 – 34, 43 – 46, 57 – 59.

Таблица 1.1 Связь между основными параметрами состояния в простейших процессах и определение их функции перехода

Название процесса	Уравнение процесса	Связь между параметрами состояния	Работа в процессе	Количество теплоты, сообщенное в процессе
Изобарный	$p = const$	$\frac{V}{T} = const$	$W = p(V_2 - V_1)$	$Q = nc_p(T_2 - T_1)$
Изотер-мический	$T = const$	$p \cdot V = const$	$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $= n \cdot R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = W$
Изохорный	$V = const$	$\frac{p}{T} = const$	$W = 0$	$Q = nc_v(T_2 - T_1)$
Адиабатный	$\delta Q = 0$	$p \cdot V^\kappa = const$ $V \cdot T^{\frac{1}{\kappa-1}} = const$ $p \cdot T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = const$	$W = -\Delta U = nc_v(T_1 - T_2) =$ $= \frac{1}{\kappa-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $W = \frac{p_1 V_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] =$ $= \frac{nRT_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} \right]$	$Q = 0$

Таблица 1.2 Изменение функций состояния системы в простейших процессах для n молей вещества

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

Задание 1.1.1 Применение законов термодинамики к изопроцессам

Решите задачу, соответствующую вашему варианту.

1. 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? Найти начальный и конечный объемы системы.
2. 5 л криптона, взятого при нормальных условиях, нагревается до 873 К при постоянном объеме. Каково конечное давление газа и количество тепла, затраченного на нагревание? Определить параметры ΔU и W .
3. 10 г кислорода, взятого при 298 К сжимают адиабатически от 8 л до 5 л. Определить конечную температуру, затраченную работу, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если $c_v = \frac{5}{2}R$.
4. 2 моля паров Br_2 обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59°C. Рассчитать W , Q , ΔU и ΔH в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59°C равна 184,1 Дж/г.
5. Кислород обратимо и изотермически расширяется от 1 до 5 м³. Начальная температура 30°C, начальное давление 100 кПа. Определить ΔU , Q , W и конечное давление системы.
6. 5 молей двухатомного идеального газа, взятого при 20°C и давлении 50 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Определите W , Q , ΔU и ΔH .
7. Один моль фторуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему. Начальная температура 298,15 К, давление 15 атм. Конечная температура 248,44 К. Определить V_1 , V_2 , p_2 , c_v и c_p .
8. 20 г кислорода, взятого при 298 К расширяется адиабатически от 5 л до 10 л. Начальное давление газа 30 атм. Определить T_2 , p_1 , p_2 , W , ΔU и ΔH .
9. 8 молей одноатомного идеального газа, взятого при 20°C и 10 атм сжимается обратимо и изотермически до 20 атм. Определить W , Q , ΔU , ΔH , V_1 и V_2 .
10. Одноатомный идеальный газ изобарно расширяется от 5 л до 10 л под давлением 200 кПа. Начальная температура газа 298 К. Определить ΔU , W , T_2 и ΔH .
11. 5 молей N_2 нагревается в автоклаве от 300 К до 500 К. Объем автоклава 10 л. Определить p_1 , p_2 , ΔU , W , ΔH и Q .
12. 3 моля двухатомного идеального газа, находящегося при 200 К и 2 атм, обратимо и адиабатически сжали до 250 К. Определить p_2 , V_2 , V_1 , W , ΔU , ΔH и Q .
13. Одноатомный идеальный газ изобарно сжимается от 30 л до 3 л под давлением 300 кПа. Начальная температура газа 200 К. Определить T_2 , W , ΔU и ΔH .
14. Четыре моля одноатомного идеального газа, имеющего температуру 50°C и 20 атм расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Определить W , Q , ΔU , ΔH , V_1 и V_2 .
15. Три моля кислорода нагревается изохорно от 298 К до 450 К. Первоначальное давление газа 101,3 кПа. Определить V , p_2 , ΔU , W , ΔH и Q .
16. 50 г неона, находящегося при 298 К и 101,3 кПа, обратимо и адиабатически сжали до 2 МПа. Определить T_2 , V_1 , V_2 , W , ΔU , ΔH и Q .
17. 30 г хлора, взятого при 293 К и 5 атм сжимают обратимо и изотермически до 30 атм. Определить W , Q , ΔU , ΔH , V_1 и V_2 .
18. Одноатомный идеальный газ изобарно сжимают от 50 л до 30 л под давлением 101,3 кПа. Начальная температура газа 293 К. Определить ΔU , W , T_2 , ΔH и Q .

Задание 1.1.2 Термодинамические расчеты

Для реакции, приведенной в таблице 1.3, соответствующей вашему варианту:

- 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) $\Delta c = const$;
 - в) $\Delta c = f(T)$.
- 3) постройте на одном графике зависимости $\Sigma c_{prod} = f(T)$ для продуктов и $\Sigma c_{исх} = f(T)$ для исходных реагентов;
- 4) постройте график зависимости $\Delta H_T = f(T)$ в интервале (298К...Т);
- 5) определите ΔS_{298}^0 и ΔS_T для реакции;
- 6) вычислите значение ΔG_{298}^0 и ΔG_T и сделайте вывод о направлении реакции в стандартных условиях и при температуре Т.

Таблица 1.3 Варианты к заданию 1.1.2.

№ варианта	Уравнение реакции	T, К
1	$2H_2 (г) + CO (г) = CH_3OH (г)$	800
2	$4HCl (г) + O_2 (г) = 2H_2O (г) + 2Cl_2 (г)$	750
3	$NH_4Cl (к) = NH_3 (г) + HCl (г)$	455
4	$2N_2 (г) + 6H_2O (г) = 4NH_3 (г) + 3O_2 (г)$	1300
5	$4NO (г) + 6H_2O (г) = 4NH_3 (г) + 5O_2 (г)$	1000
6	$2NO_2 (г) = 2NO (г) + O_2 (г)$	700
7	$N_2O_4 (г) = 2NO_2 (г)$	400
8	$Mg(OH)_2 (к) = MgO (к) + H_2O (г)$	500
9	$CaCO_3 (к) = CaO (к) + CO_2 (г)$	1000
10	$Ca(OH)_2 (к) = CaO (к) + H_2O (г)$	500
11	$\frac{1}{2}S_2 (г) + 2H_2O (г) = SO_2 (г) + 2H_2 (г)$	1000
12	$\frac{1}{2}S_2 (г) + 2CO_2 (г) = SO_2 (г) + 2CO(г)$	900
13	$2SO_2 (г) + O_2 (г) = 2SO_3 (г)$	700
14	$SO_2 (г) + Cl_2 (г) = SO_2Cl_2 (г)$	400
15	$CO (г) + 3H_2 (г) = CH_4 (г) + H_2O (г)$	1000
16	$2CO (г) + SO_2 (г) = \frac{1}{2}S_2 (г) + 2CO_2(г)$	900
17	$CO (г) + Cl_2 (г) = COCl_2 (г)$	400
18	$CO_2 (г) + H_2 (г) = CO (г) + H_2O (г)$	1200

Таблица 1.4 Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$\Delta H_{обр}^0$ $\frac{кДж}{моль}$	S^0 , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	$C_p = a + bT + \frac{C^1}{T^2} + CT^2, \frac{Дж}{моль \cdot К}$				C_{p298}^0 , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$
			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 ₁₂ (г)	-123,2	298,4	-51,75	598,87	-230,0	-	106,34

1.2 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 [4].

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

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

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:

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

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

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

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

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

Поэтому для системы газ-жидкость тангенс угла наклона зависимости $\ln p = f(1/T)$ дает значение $\Delta H_{исп}/R$, а для системы газ-твердое тело – значение $\Delta H_{\phi 032}/R$. Точка пересечения этих прямых дает координаты тройной точки.

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

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

Для проверки применимости правила Трутона к данной системе необходимо найти отношение $\frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}}$. Если оно отличается от значения

$$89 \frac{Дж}{моль \cdot K}, \text{ то правило Трутона не применимо.}$$

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

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\phi 032}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5)$$

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

$$\Delta H_{пл} = \Delta H_{\phi 032} - \Delta H_{исп}. \quad (6)$$

Подставив полученное значение $\Delta H_{пл}$ в уравнение Клаузиуса, можно вычислить значение dT/dp . Для определения изменения молярного объема $\Delta V_{пл}$ при плавлении необходимо сначала через обратные величины плотности $d_{ж}$ и $d_{тв}$ найти удельные объемы жидкой и твердой фаз, и затем определить их молярные объемы. Отношение dT/dp позволяет определить изменение температуры плавления при давлении p , которое дано в столбце «Условие» таблицы 2.1.

Параметры процесса возгонки определяют по следующим формулам:

$$\Delta S_{\phi 032} = \frac{\Delta H_{\phi 032}}{T_{тр.т}}, \quad \Delta G_{\phi 032} = \Delta H_{\phi 032} - T_{тр.т} \cdot \Delta S_{\phi 032}, \quad (7)$$

$$W = p_{тр.т} (V_{газ} - V_{ж}), \quad \Delta U_{\phi 032} = \Delta H_{\phi 032} - W. \quad (8)$$

Определение числа термодинамических степеней свободы проводят, используя «правило фаз» Гиббса.

Литература: [1], с. 152 – 181; [3], с. 67 – 71.

Задание 1.2.1. Анализ фазовой диаграммы

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А в твердом и жидком состояниях ($d_{тв}$ и $d_{ж}$ в $кг/м^3$, M в $г/моль$) в тройной точке (тр. т.):

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

Необходимые для расчета данные приведены в таблице 1.2, согласно вашему варианту.

Таблица 1.3 Варианты к заданию 1.2

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условие
	T , К	P , Па	T , К	P , Па	
1	248	7998	260	23330	M=27 $p=800 \cdot 10^5$ $d_{TB}=718$ $d_{ж}=709$
	254,4	13300	265	27190	
	258	17995	270	31860	
	259	19995	278	40290	
	260	23327	280	40555	
			282	47990	
2	55	1333	60	12663	M=28 $p=500 \cdot 10^5$ $d_{TB}=1026$ $d_{ж}=808$
	58	3999	64	17329	
	60	7331,5	66	22394	
	62	11997	67,8	27993	
	63	14663	69	31992	
	64	17329	71	39990	
3	100	4132	105	17329	M=30 $p=900 \cdot 10^5$ $d_{TB}=1272$ $d_{ж}=1260$
	104	8531	112	29659	
	107	14663	114	34738	
	109	19995	115	38657	
	110,5	25367	116	46435	
	112	29653	117	53053	
4	229,2	133,3	278,2	5986	M=32 $p=300 \cdot 10^5$ $d_{TB}=837$ $d_{ж}=825$
	248,0	694,5	285,7	6665	
	257,0	1333	298,2	12697	
	267,2	2966	302,2	16396	
	278,3	5332	304,2	18929	
			306,2	21328	
5	173	7330	186	27000	M=34 $p=450 \cdot 10^5$ $d_{TB}=1010$ $d_{ж}=980$
	178	11600	190	31192	
	183	16795	196	38657	
	186	19995	198	46655	
			201,6	55986	
			206	69476	
			208	77314	

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условие
	<i>T</i> , К	<i>P</i> , Па	<i>T</i> , К	<i>P</i> , Па	
6	196	101325	212	591751	M=44 p=750·105 d _{TB} =1542 d _ж =1510
	203	190491	220	648480	
	213	402360	223	674824	
	220	648480	239	1005114	
			241	1065237	
			242	1131722	
7	276,6	1413	277,2	1826	M=46 p=950·105 d _{TB} =1240 d _ж =1230
	278,2	1706	279,2	2052	
	279,2	1879	281,4	2372	
	280,2	2066	283,2	2626	
	281,2	2319	285,2	2932	
			288,7	3279	
8	230	26260	236	63615	M=52 p=350·105 d _{TB} =3010 d _ж =2955
	233	31458	246	78647	
	237	39990	248	83979	
	240	49987	249	86645	
	243	58518	251	96942	
	245	66650	252	100508	
9	1758,2	22,66	1832	187	M=52,5 p=500·105 d _{TB} =6800 d _ж =6750
	1788,2	63,98	1905	387	
	1810,2	99,97	1938	486	
	1835,2	115,99	1956	573	
	1873,2	266,60	1991	800	
			2010	973	
10	242,1	1333	293	26660	M=58 p=700·105 d _{TB} =822 d _ж =812
	252,4	2666	303	37724	
	263,8	5332	308	46188	
	271,2	7998	314	51720	
	280,9	13330	313	56186	
	293,0	26660	316	63317	
11	183,2	333,3	201	4665,5	M=64 p=1000·105 d _{TB} =1600 d _ж =1560
	188,0	586,5	204	5305	
	196,2	1850	214	7196	
	199,2	3000	219	7998	
	203,7	5305	230,2	13328	
12	131	1333	137	6665	M=68 p=200·105 d _{TB} =1450 d _ж =1434
	136,5	1999,5	141	7331,5	
	137	2666	144	8664,5	
	139,2	3999	146	9997,5	
	141,5	5332	149	12663	
	144	7998	151,4	15996	
13	177,3	15996	180	26660	M=81 p=300·105 d _{TB} =1626 d _ж =1610
	180	19995	185,5	32992	
	182	23994	188	37057	
	184	28659	191	43456	
	185,5	31992	194	51987	
			196,8	59985	
14	272,5	3332,5	275,7	4878,8	M=84 p=120·105 d _{TB} =796
	274,2	3599,1	280,2	5598,6	
	275,7	4065,6	281,7	5798,6	

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условие
	<i>T</i> , К	<i>P</i> , Па	<i>T</i> , К	<i>P</i> , Па	
	277,2 279,2 281,7	4398,9 5065,4 5798,6	283,3 285,2 286,7	6198,5 6931,6 7731,4	$d_{ж}=788$
15	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,98 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=122$ $p=850 \cdot 105$ $d_{TB}=1105$ $d_{ж}=1095$
16	205,2 205,7 209,2 213,2 216,4 221,2	16796 19195 22662 29859 35991 45988	219,2 224,2 226,7 229,2 231,2 232,7	55319 59985 66650 75981 83979 87975	$M=127,5$ $p=500 \cdot 105$ $d_{TB}=2970$ $d_{ж}=2850$
17	334,6 338,4 343,2 348,2 353,2 353,7	266,6 352,2 533,2 733,1 1039,7 1266,3	248,2 353,7 358,2 363,8 368,8 373,8	1046 1266 1399 1666 2066 2466	$M=128$ $p=180 \cdot 105$ $d_{TB}=1145$ $d_{ж}=982$
18	423,5 433,2 437,7 441,2 444,2 448,2	23994 31325 35324 39323 43322 47454	446,4 448,2 451,2 457,2 462,2 468,2	47000 47555 49987 55986 63317 71345	$M=152$ $p=600 \cdot 105$ $d_{TB}=985$ $d_{ж}=977$

1.3 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, pH среды;
- количественно охарактеризовать ферментативные реакции.

До выполнения задания по химической кинетике следует проработать лекционный материал соответствующего раздела. По учебнику [1] изучить теоретический материал и разобрать решения типовых задач по задачнику [4]. При выполнении задания 3.1 и 3.2 советуем воспользоваться формулами, приведенными в таблице 3.1 и уравнением Аррениуса:

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

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

Если известны константы скорости k_1 и k_2 для данной реакции при

двух разных температурах T_1 и T_2 , то энергию активации реакции определяют по формуле:

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

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

Кинетика ферментативных реакций (задание 3.3.) описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

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

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

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

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

Таблица 1.4 Соотношения для определения констант и времени полупревращения в реакциях различного порядка

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

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

Задание 1.3.1 Методы определения порядка реакции

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

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

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

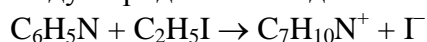
Определите порядок реакции аналитическим и графическим 3-им интегральным методом и рассчитайте константу скорости реакции.

7. При исследовании кинетики каталитического разложения аммиака при $T=1373 \text{ К}$ получены следующая зависимость парциального давления аммиака от времени:

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

Определить порядок реакции дифференциальным методом и рассчитайте константу скорости реакции.

8. При изучении реакции между пиридином и иодистым этилом



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

$t, \text{с}$	235	465	720	1040	1440	1920
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}] \cdot 10^3, \text{М}$	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.

9. Определите порядок реакции $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ аналитическим и графическим 3-им интегральным методом, исходя из следующих данных:

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

Рассчитайте константу скорости реакции.

10. 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

11. 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.

12. Исходя из следующих данных, определите интегральным методом порядок реакции щелочного гидролиза этилацетата при 25°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.

13. 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.

14. 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.

15. 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

16. 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.

17. Для реакции $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$ получены экспериментальные данные по зависимости текущей концентрации исходного вещества от времени:

$t, \text{ч}$	0,00	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \cdot 10^2, \text{моль/л}$	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

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

18. При термическом разложении органического нитрила получены следующие данные:

$t \cdot 10^{-3}, \text{с}$	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.

Задание 1.3.2 Кинетика реакций целого порядка, влияние температуры на скорость реакции.

Для реакции, приведенной в таблице 1.3.2, соответствующей вашему варианту:

- 1) определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель по значениям констант скоростей реакции k_1 и k_2 при двух температурах;
- 2) рассчитайте константу скорости при температуре T_3 . Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость вашей реакции;
- 3) определите количество вещества, израсходованное за время t при T_3 , если начальные концентрации равны C_0 ;
- 4) рассчитайте период полупревращения при T_3 .

Таблица 1.3.2 Варианты к заданию 1.3.2

№	реакция	$T_1, \text{К}$	k_1	$T_2, \text{К}$	k_2	$T_3, \text{К}$	$t, \text{мин}$	$C_0, \text{моль/л}$
1	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{N}_2 + \text{HCl}$	298	$9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	303	$13 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308	10	0,1
2	$\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + 1/2\text{O}_2$	303	$2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	328	20	0,05
3	$\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CO}_2$	273	$2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$	313	$5,76 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$	323	40	2,5
4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282	$2,37 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	287	$3,204 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	318	15	0,8
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	823	$2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	903	$14,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	883	28	1
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$	323	$1,8 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	343	$3,2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	383	22	0,5
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N}]\text{I}$	298	$3,29 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	303	$8,1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	343	20	0,02

8	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$	298	$2,59 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	323	$3,43 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	358	18	2,5
9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ глюкоза фруктоза	353	$5,03 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	333	$2,1 \cdot 10^{-2}$ мин ⁻¹	343	240	1,5
10	$\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	293	$9,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	333	$39,96 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	313	35	0,01
11	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	666,8	0,256 см ³ /моль · с	698, 6	1,242 см ³ /моль · с	553	20	0,5
12	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	666,8	15,59 см ³ /моль · с	698, 6	67,0 см ³ /моль · с	763	30	0,05
13	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	333	0,75 л/моль · ч	353	0,94 л/моль · ч	373	600	1
14	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	497	$3,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин	547	$8,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	483	60	0,1
15	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	547	$8,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	524	$2,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	568	10	0,09
16	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	525	$4,76 \cdot 10^4$ л/моль·мин	251	$1,07 \cdot 10^3$ л/моль·мин	1475	25	2,8
17	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	986	6,72 л/моль·мин	1165	9,77 л/моль·мин	1053	65	1,75
18	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P(r)} + 3/2\text{H}_2$	953	$3,05 \cdot 10^{-4}$ л/моль · с	918	$6,33 \cdot 10^{-5}$ л/моль · с	988	80	0,8
19	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552	$1,02 \cdot 10^{-6}$ л/моль · с	593	$2,2 \cdot 10^{-5}$ л/моль · с	688	35	2,5
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273	0,0336 л/моль · мин	303	2,125 л/моль · мин	288	10	0,9
21	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	298	$1,13 \cdot 10^{-2}$ л/моль · с	318	$8,72 \cdot 10^{-2}$ л/моль · с	303	18	1
22	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298	$0,653 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	308	$1,663 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	313	25	1,5
23	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353	$0,222 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин	403	$0,237 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	423	15	0,5
24	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	298	$1,609 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	308	$3,784 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	323	80	3,0
25	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323	$9,166 \cdot 10^{-5}$ л/моль · с	358	$4,9 \cdot 10^{-3}$ л/моль · с	338	5	0,5

26	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273	$4,83 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с	298	$1,73 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с	285	100	3,7
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298	1,44 л/моль·мин	338	2,01 л/моль·мин	318	90	2,6
28	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	457	$0,946 \cdot 10^{-6}$ л/моль·мин	700	$0,31 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин	923	19	2,3
29	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2$	298	$1,03 \cdot 10^{-3}$ л/моль·мин	288	$4,75 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин	303	30	1
30	$\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Br}$	700	5,1 см ³ /моль·с	762	46,2 см ³ /моль·с	800	5	0,5

Задание 1.3.3 Ферментативный катализ

1;2. Превращение L - глутамата в α -оксоглутарат катализируется ферментом глутаматдегидрогеназа (ГДН⁺): L - глутамат + ГДН⁺ → 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.

3;4. 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.

5;6. При ферментативном гидролизе этилового эфира L-тирозина в присутствие 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.

7;8. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметра a_E для гидролиза метилового эфира N - ацетил L – норвалина, катализированного 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.

9;10. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и параметра a_E для гидролиза N-глутарил-L- фенилаланин-р-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.

11;12. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,02	0,004	0,002	0,001	0,00066
v · 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.

13;14. Начальная скорость выделения O₂ 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.

15;16. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
v · 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.

17;18. 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 · 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 см^2 . Размерность $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

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

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

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

Между χ и λ существует зависимость:

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

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

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

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (3)$$

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}. \quad (4)$$

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

$$K_\partial = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_H. \quad (5)$$

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

Подвижность иона водорода $\lambda_{H^+} = 350 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$. Поэтому подвижность анионов кислот (таблица 4.1), вычисляют по формуле

$$\lambda_{\text{анион}} = \lambda_\infty - 350. \quad (6)$$

Подвижность гидроксид иона $\lambda_{OH^-} = 198 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$. Поэтому подвижность катионов оснований (таблица 4.1), вычисляют по формуле

$$\lambda_{\text{катион}} = \lambda_\infty - 198. \quad (7)$$

Абсолютные скорости ионов определяют исходя из их подвижности:

$$U_{ион} = \frac{\lambda_{ион}}{F}, \quad (8)$$

где $F=96500 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ – число Фарадея; $U_{ион}$ – абсолютная скорость движения иона, $\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

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

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_\infty} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_\infty}, \quad (9)$$

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

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

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

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:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{0,5}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059 \text{pH} - \frac{0,059}{2} \lg \tilde{p}_{\text{H}_2}, \quad (11)$$

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:

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{O}_2}^{0,5}}{C_{\text{OH}^-}^2} = E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \tilde{p}_{\text{O}_2} - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}, \quad (12)$$

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

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{анион}}, \quad (13)$$

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

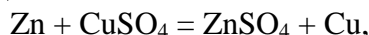
$$\varepsilon = E_2 - E_1, \quad (14)$$

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

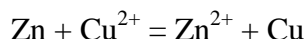
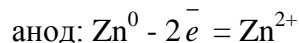
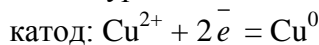
Уравнение токообразующей реакции гальванического элемента записывают как сумму электродных реакций. Например для *гальванического* элемента Якоби-Даниеля



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

$$\Delta G = -n\varepsilon F, \quad (15)$$

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

Литература: [1], с. 234 – 259; [3], с. 112 – 118, 125 – 129.

Таблица 1.4.1 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
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 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
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = 1/2\text{H}_2$	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
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Br}_2 \text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+ 1,065
$\text{Cl}_2 \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+ 1,360

Задание 1.4.1. Электропроводность растворов

Используя данные таблицы 4.2 о свойствах раствора вещества в воде, решите следующие задачи:

1) постройте графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности раствора вещества от разбавления V ;

2) проверьте, подчиняется ли раствор вещества A в воде закону разбавления Оствальда.

3) вычислите абсолютные скорости и числа переноса аниона и катиона при бесконечном разбавлении.

Задание 1.4.2. Гальванический элемент

Для данного гальванического элемента (таблица 4.3):

- 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 и энергию Гиббса токообразующего процесса в данном гальваническом элементе.

Таблица 1.4.3 Варианты к заданию 1.4.2

Номер варианта	Гальваническая пара	Номер варианта	Гальваническая пара
1	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	10	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Fe}$
2	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	11	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$
3	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	12	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$
4	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	13	$\text{Ag} \text{Ag}^+ \text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$
5	$\text{O}_2, \text{Pt} \text{OH}^- \text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	14	$\text{Li} \text{Li}^+ \text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$
6	$\text{Al} \text{Al}^{3+} \text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	15	$\text{Mg}^{2+} \text{Mg} \text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$
7	$\text{Br}_2, \text{Pt} \text{Br}^- \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	16	$\text{Li} \text{Li}^+ \text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$
8	$\text{H}_2, \text{Pt} \text{H}^+ \text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	17	$\text{Mn} \text{Mn}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$
9	$\text{Ag}, \text{AgBr} \text{Br}^- \text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	18	$\text{Cu} \text{Cu}^{2+} \text{Mg}^{2+} \text{Mg}$

Таблица 1.4.2 Зависимость удельного сопротивления раствора вещества (Ом·см) от концентрации при $T=298$ К (Варианты к заданию 1.4.1)

Вариан- ты	1, 10	2, 11	3, 12	4, 13	5, 14	6, 15	7, 16	8, 17	9, 18
C , моль/л	HCN	HNO_2	HOCl	HCOOH	CH_3COOH	$(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	NH_4OH
0,1	$3,1 \cdot 10^5$	432	$9,27 \cdot 10^4$	606	1960	$1,31 \cdot 10^4$	$7,45 \cdot 10^5$	975	255
0,05	$4,37 \cdot 10^5$	570	$1,39 \cdot 10^5$	891	2760	$1,80 \cdot 10^4$	$1,08 \cdot 10^6$	1410	1030
0,03	$5,84 \cdot 10^5$	750	$1,81 \cdot 10^5$	1030	3480	$2,35 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^6$	1850	1450
0,01	$10,1 \cdot 10^5$	1340	$3,12 \cdot 10^5$	1820	6100	$4,02 \cdot 10^4$	$2,35 \cdot 10^6$	3140	2580
0,005	$14,3 \cdot 10^5$	2040	$4,56 \cdot 10^5$	2590	8700	$5,82 \cdot 10^4$	$3,27 \cdot 10^6$	4880	10000
0,003	$18,3 \cdot 10^5$	2680	$5,56 \cdot 10^5$	3580	10300	$7,96 \cdot 10^4$	$4,15 \cdot 10^6$	5790	14300
0,001	$31,9 \cdot 10^5$	5270	$1,0 \cdot 10^6$	6850	18500	$1,31 \cdot 10^5$	$7,46 \cdot 10^6$	10040	25100
K_0	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$6,14 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
λ_∞ , $\text{см} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{эКВ}^{-1}$	428	412	400	404	391	382	383	382	273

РАЗДЕЛ 2 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

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

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в диспергированном (раздробленном) состоянии. Она состоит из двух фаз – дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды. Дисперсная фаза – это то, что находится в диспергированном состоянии, а дисперсионная среда – это сплошная однородная среда, в объеме которой распределена дисперсная фаза. Обе составляющие дисперсной системы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом.

Выделение дисперсных систем как особых объектов исследования объясняется тем, что:

1) в данных системах высокоразвитая поверхность частиц ДФ, что является причиной появления в ДС избыточной свободной поверхностной энергии (ΔG_s) и связанной с ним различных поверхностных явлений;

2) в ДС возникают размерные (масштабные) эффекты, которые проявляются в виде значительного отличия реакционной способности, прочности, электрических и магнитных свойств, теплоемкости, температуры плавления и других свойств частиц ДФ от подобных свойств макроскопических тел.

2.1 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

2.1.1 Поверхностная энергия дисперсных систем

С увеличением дисперсности вещества резко возрастает его удельная поверхность.

Частицы ДФ и дисперсионная среда относятся к разным фазам, в которых силы межмолекулярного притяжения различны. Интенсивность межмолекулярных сил возрастает при переходе от газов к жидкостям и от жидкостей к твердым телам. Способность совершать работу единицей площади поверхности одной фазы путем образования межмолекулярных связей с компонентами другой фазы называется удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением (σ). Следовательно, если одна из взаимодействующих фаз является твердой или жидкой, а другая фаза – газовой, то силами межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе можно пренебречь. Тогда σ характеризует только интенсивность межмолекулярных взаимодействий в твердой или жидкой фазе.

На величину σ влияют различные факторы:

- 1) Химическая природа вещества;
- 2) Температура;
- 3) Природа граничащих фаз;
- 4) Кривизна поверхности жидкости;
- 5) Наличие примесей;
- 6) Заряд поверхности.

Таким образом, поверхностный слой границы раздела фаз может подвергаться влиянию изменения температуры, давления, площади, состава и заряда, что приведет к изменению значения свободной поверхностной энергии. Влияние всех этих факторов на величину ΔG_s учитывает объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta G_s = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum(\mu_i dn_i) + \varphi dq \quad (1)$$

где S – энтропия; T – температура; V – объем; p – давление; σ – удельная свободная поверхностная энергия; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал i -го

компонента; n_i - число молей i -го компонента; φ – удельный электрический потенциал поверхности; q – заряд единицы поверхности.

Из уравнения 1 следует, что

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial s} \right)_{T,p,q,n_i} \quad (2)$$

то есть при постоянстве температуры, давления, величины заряда поверхности и число молей адсорбированного вещества поверхностное натяжение представляет собой удельную свободную поверхностную энергию. Поэтому при соблюдении приведенных условий изменение общей свободной поверхностной энергии системы определяется соотношением

$$\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta s \quad (3)$$

где ΔG_s - изменение свободной поверхностной энергии в поверхностных явлениях; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз; Δs – изменение площади поверхности фаз.

Таким образом, поверхностные явления могут происходить как за счет изменения σ , так и путем изменения площади поверхности раздела фаз Δs .

2.1.2 Классификация поверхностных явлений

Поверхностные явления – это физико-химические явления, которые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. По характеру затраты энергии на протекание процессов на границе раздела фаз различают следующие виды поверхностных явлений.

1. Самопроизвольные поверхностные явления, вызванные уменьшением свободной поверхностной энергии системы ($\Delta G_s < 0$). Поскольку $\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta s$, то они происходят путем снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз (σ) и (или) уменьшения общей поверхности системы (Δs).

К процессам, в которых происходит уменьшение поверхностного натяжения, относятся:

- 1) адсорбция – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз;
- 2) коагуляция – слипание частиц ДФ в коллоидных системах и суспензиях с образованием крупных агрегатов с последующим разрушением системы;
- 3) электроповерхностные явления, связанные с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз;

С уменьшением общей поверхности ДС протекают процессы:

- 1) капиллярные явления, связанные с искривлением поверхности жидкости на границе с другой средой;
- 2) коалесценция – слияние капель в эмульсиях или газовых пузырьков в пенах при их непосредственном контакте;
- 3) спекание частиц ДФ в порошках при высокой температуре;
- 4) изотермическая перегонка – увеличение объема крупных капель или частиц твердой фазы в аэрозолях за счет испарения более мелких.

В технологических процессах с участием ДС приведенные выше поверхностные явления всегда проявляются в отдельности или в совокупности. Поэтому знание их механизмов и закономерностей протекания позволяет управлять технологическим процессом так, чтобы получился продукт требуемого качества, а также совершенствовать имеющиеся и создать новые процессы с целью производства продуктов с заданными свойствами.

2.1.3 Адсорбция

Сорбция – это поглощения одного вещества другим веществом.

Адсорбция – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз.

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

Адсорбат – поглощенное вещество, которое находится на поверхности адсорбента.

Адсорбтив – вещество, которое может адсорбироваться на поверхности адсорбента.

Силы, вызывающие адсорбцию:

1. Межмолекулярные силы – силы Ван-дер-Ваальса:

- ориентационные – возникающие в результате ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия;

- индукционные – возникающие с участием неполярных, но легко поляризуемых молекул;

- дисперсионные – возникающие в результате согласованного изменения электронной плотности неполярных, но легко поляризуемых молекул.

2. Образование водородной связи между молекулами адсорбента и адсорбата.

3. Образование химической связи при взаимодействии молекул или ионов адсорбента и адсорбата.

Силы 1 и 2 обуславливают физическую адсорбцию (5...40 кДж/моль), а образование химической связи – химическую адсорбцию - *хемосорбцию* (40...300 кДж/моль).

Особенности адсорбционных процессов:

- самопроизвольность ($\Delta G < 0$);

- экзотермичность ($\Delta H < 0$);

- обратимость; процесс обратный адсорбции называется *десорбцией*;

- высокая скорость из-за низкой энергии активации;

- специфичность (избирательность).

Адсорбционные процессы классифицируются по агрегатному состоянию контактирующих фаз:

- на границе «газ-жидкость»;

- на границе «газ-твердое тело»;

- на границе «жидкость-твердое тело».

Параметры адсорбции. Для оценки количества адсорбированного вещества применяют три параметра.

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

$$A = \frac{n}{S}, \quad [A] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}. \quad (4)$$

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

$$a = \frac{n}{m}, \quad [a] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}, \quad (5)$$

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

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

$$G = C_n - C_\phi, \quad [G] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}, \quad (6)$$

где C_n – концентрация адсорбата на поверхностном мономолекулярном слое, моль/м²; C_ϕ – концентрация адсорбата в мономолекулярном слое в объеме фазы, моль/м².

Количественное описание адсорбции. Закономерности адсорбционных процессов изучают в виде зависимости количества адсорбата от концентрации адсорбтива при постоянной температуре. График такой зависимости называется изотермой адсорбции (рис.1), а описывающее его уравнение – уравнением изотермы адсорбции.

Предложено множество уравнений для описания изотермы адсорбции.

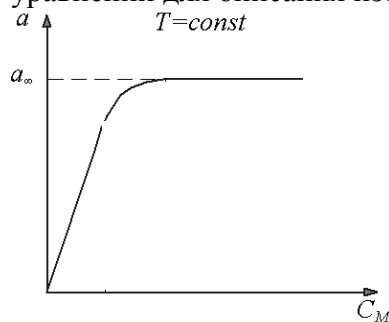


Рис. 1. Изотерма адсорбции

1. Уравнение Гиббса (Д.У.Гиббс):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (7)$$

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

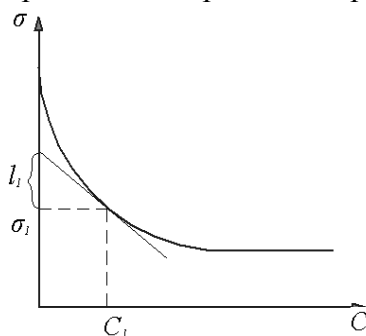


Рис. 2. Графический метод построения изотермы адсорбции $\Gamma=f(C)$ по зависимости поверхностного натяжения от концентрации

Параметр Γ непосредственно измерить не удастся. Поэтому определяют значения σ_i для нескольких концентраций вещества C_i и строят график зависимости $\sigma = f(C)$. Методика определения избыточной адсорбции Γ_1 для равновесной концентрации C_1 показано на рисунке2

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

Подставляя полученное соотношение в уравнение 11, получаем

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

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

$$\Gamma_i = \frac{l_i}{RT}. \quad (8)$$

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

Полимолекулярная адсорбция. Иногда изотермы адсорбции «газ-твердое тело» имеют s-образную или ступенчатую форму. Ступенчатая адсорбция появляется, если на поверхности имеются энергетически неравнозначные активные центры. s-образные

зависимости могут образоваться, если при адсорбции происходит образование нескольких слоев адсорбата (рис.5).

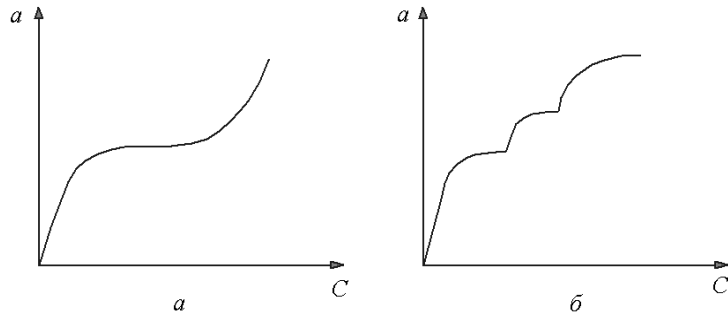


Рис. 3. Изотермы s – образной (а) и ступенчатой (б) полимолекулярной адсорбции

Для объяснения появления указанных типов изотерм адсорбции М.Поляни в 1915 году предложил теорию полимолекулярной адсорбции, которая отрицала наличие активных центров на поверхности адсорбента. Однако теория Поляни не смогла предложить уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции. Это проблема была преодолена теорией БЭТ (авторы С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер), которая предложила следующее уравнение

$$a = \frac{a_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{(1 - \frac{p}{p_s})[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}]} \quad (9)$$

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

Для определения параметров a_{∞} и C проводят несколько опытов, измеряя a_i при разных значениях p_i . Преобразуют формулу (13) и приводят ее к виду

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_{\infty}C} + \frac{C-1}{a_{\infty}C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (10)$$

Строят график зависимости $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = f(p/p_s)$ (рис.6) Отрезок, отсекаемый на оси

ординат, равен $\frac{1}{a_{\infty}C}$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает значение $\frac{C-1}{a_{\infty}C}$.

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

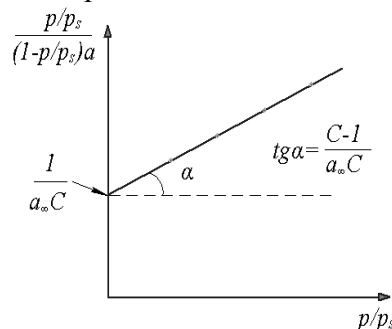


Рис. 4. Графический метод определения констант уравнения БЭТ

Теория БЭТ основывается на тех же положениях, что и теория Ленгмюра. Однако вместо положения о мономолекулярной адсорбции вводится другое :

каждая молекула адсорбата является центром адсорбции, что приводит к адсорбции следующей молекулы и возникновению полимолекулярной адсорбции.

Взаимодействие первого слоя адсорбата с поверхностью характеризуется константой K уравнения Ленгмюра. Параметры C уравнения БЭТ и K уравнения Ленгмюра связаны соотношением

$$C = Kp_s \quad (11)$$

Энергия взаимодействия между молекулами последующих слоев адсорбата считается такой же, как в чистом жидком веществе.

Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ, найденные из экспериментальных изотерм адсорбции, позволяют рассчитать некоторые характеристики адсорбционных систем. В частности, по константе a_∞ , представляющей собой емкость мономолекулярного слоя, рассчитывают такую важнейшую характеристику адсорбента как удельная поверхность:

$$S_{уд} = a_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \quad (12)$$

Где S_0 – площадь поверхности, приходящуюся на одну молекулу.

2.1.3.1 Адсорбция на границе «газ-жидкость»

При этом виде адсорбции происходит переход вещества либо из объема раствора на его поверхность $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция), либо из поверхности в объем раствора $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция).

Для описания изотермы адсорбции на границе «газ-жидкость» применяют уравнение Гиббса (7):

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

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

Различают следующие классы ПАВ:

1. Ионогенные ПАВ, которые содержат ионогенные функциональные группы. Они бывают трех типов:

- анионные ПАВ, диссоциирующие в воде с образованием поверхностно-активного аниона (карбоновые кислоты и их соли, алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты);

- катионные ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона (соли первичных, вторичных и третичных алифатических или ароматических аминов);

- амфолитные ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая – основной характер; в зависимости от pH среды они могут вести себя как катионные и как анионные ПАВ.

2. Неионогенные ПАВ, которые в полярных растворителях не диссоциируют на ионы (соединения, полученные путем присоединения окиси этилена к спиртам, карбоновым кислотам, аминам).

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

Способность веществ адсорбироваться на границе раздела жидкость-газ оценивают по параметру поверхностной активности (q), которую определяют из графика $\sigma=f(C)$ при $C \rightarrow 0$ (рисунок 7):

$$q = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) = \operatorname{tg} \alpha \quad (17)$$

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

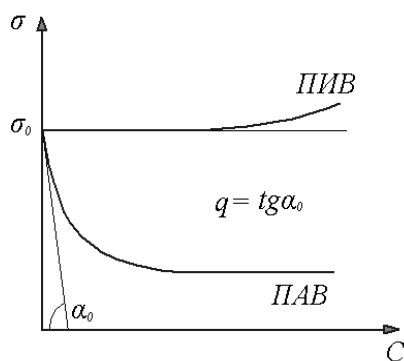


Рис. 5. Определение поверхностной активности q ПАВ

Для соединений одного и того же гомологического ряда соблюдается правило Дюкло-Траубе (Д.Дюкло, 1878 г; И.Траубе, 1884 г): при увеличении углеводородного радикала ПАВ на CH_2 -группу поверхностная активность увеличивается в 3,5 раза.

Значение коэффициента Дюкло-Траубе 3,5 соблюдается при комнатной температуре для водных растворов карбоновых кислот, спиртов, аминов и другие. При температуре 80°C его значение понижается до 2,7, а вблизи критической температуры становится равным 1,0. В неполярных растворителях при комнатной температуре коэффициент Дюкло-Траубе находится в интервале 1,1...1,2.

Правило Дюкло-Траубе соблюдается только для ПАВ с числом атомов углерода менее 10 и при их невысокой концентрации в растворе. В этом случае имеет место горизонтальная ориентация углеводородного радикала на границе раздела фаз.

При сравнительно высоких концентрациях ПАВ с числом атомов углерода в радикале более 12 на границе раздела фаз образуется так называемый частокол Ленгмюра – углеводородные радикалы располагаются вертикально к поверхности (рис. 8), что приводит к одинаковому значению Γ_∞ для различных веществ одного и того же класса, причем площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно определить так:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_\infty} \quad (18)$$

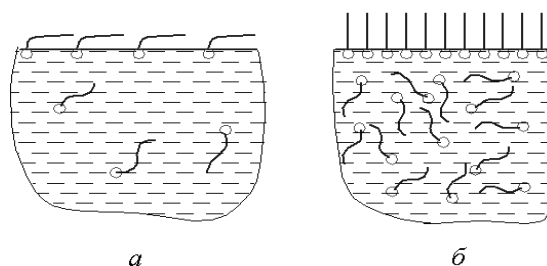


Рис. 6. Горизонтальная ориентация углеводородного радикала (а) и образование частоты Ленгмюра (б) на границе раздела «газ-жидкость»

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

Образование мицелл происходит только при достижении определенной концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Ниже ККМ растворы ПАВ представляют собой молекулярно-ионную ДС, а при концентрациях выше ККМ – коллоидную систему.

Форма мицелл разнообразна и изменяется с концентрацией (рис.9). При концентрациях ПАВ равных ККМ...10ККМ форма мицелл сферическая (мицеллы Гартли). Диаметр сферических мицелл примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ (15...30Å). Число ассоциации p в них находится в интервале 20...150.

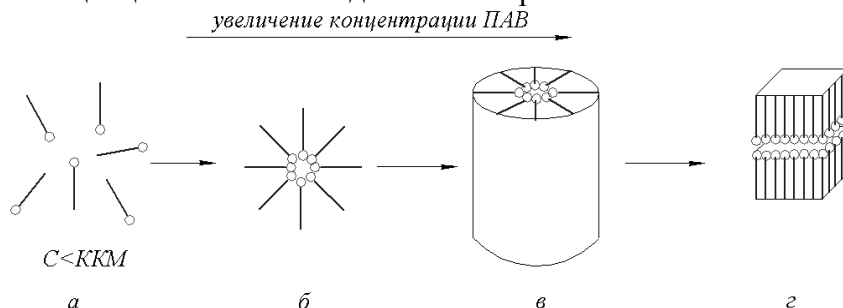


Рис. 7. Изменение формы мицелл при увеличении концентрации ПАВ в неполярной дисперсионной среде

a – отдельные молекулы в разбавленном растворе; b – сферическая мицелла; v - цилиндрическая мицелла; z – пластинчатая мицелла

С увеличением концентрации ДС сферические мицеллы начинают взаимодействовать друг с другом. В результате образуются мицеллы различной формы – цилиндрические, дискообразные и пластинчатые (мицеллы Мак-Бена) (рис.7).

В полярных растворителях получают прямые мицеллы. В них неполярные части молекул располагаются во внутренней части мицеллы и образуют его ядро. Наружная часть мицеллы называется оболочкой и состоит из полярных частей молекул ПАВ.

В обратных мицеллах, которые возникают в неполярных растворителях, порядок расположения молекул ПАВ бывает наоборот. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных частей молекул, а оболочка – из их неполярных частей (рис.8).

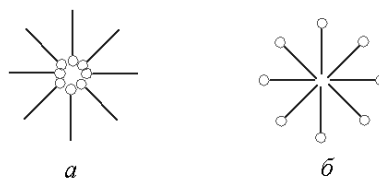


Рис. 8 Схема сферической мицеллы в неполярной (а) и в полярной (б) дисперсионной среде

Важнейшей характеристикой коллоидных ПАВ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). ККМ – это минимальная молярная концентрация ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Значение ККМ зависит от различных факторов: строения и длины углеводородной цепи, характера полярной группы, температуры и наличия примесей (особенно электролитов). Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала ККМ уменьшается. Аналогичное действие оказывает и понижение температуры. Добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ ионогенного ПАВ, но не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного ПАВ.

ККМ можно определять по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности, по изменениям в зависимости от концентрации осмотического давления, поверхностного натяжения, электропроводности раствора и его оптических характеристик. При переходе от истинного раствора к коллоидному раствору изменяется число и размер частиц в ДС, что приводит к появлению на графике «свойство-концентрация» точки излома. По концентрации, соответствующей точки излома, находят значение ККМ (рис.9).

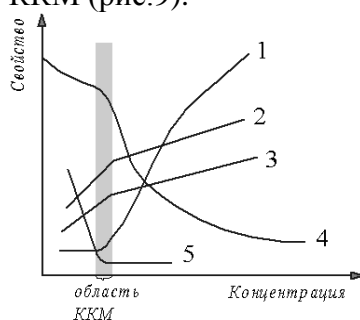


Рис. 11. Изменение свойств ПАВ в зависимости от концентрации:

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

Литература: [1] – 25 – 51; [2] – 60 – 83.

Задание 2.1.1 Адсорбция на границе жидкость - газ

1 – 18. Используя экспериментальные данные

- 1) постройте зависимость $\sigma = f(C)$;
- 2) определите поверхностную активность ПАВ;
- 3) постройте гиббсовскую изотерму адсорбции;
- 4) определите значение максимальной избыточной адсорбции Γ_{∞} и площади s_0 , занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор – воздух. Полученное значение s_0 сравните со значениями, приведенными в таблице П1;

5) постройте изотерму поверхностного натяжения в координатах $\ln \sigma - \ln C$ и объясните, какие процессы происходят на поверхности раствора и в его объеме при увеличении концентрации ПАВ;

6) определите значение ККМ и сравните его со значением, приведенным в таблице П2.

1. При измерении поверхностного натяжения водных растворов пентилового эфира тетраэтиленгликоля $C_5H_{11}O(CH_2CH_2O)_4H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,2	69,7	30,0	47,1
0,3	68,4	50,0	43,0
0,5	66,7	100	36,3
1,0	65,4	150	33,5
5,0	56,6	200	31,5
10,0	52,1	250	31,1

2. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексилового эфира тетраэтиленгликоля $C_6H_{13}O(CH_2CH_2O)_4H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,2	67,8	10	47,3
0,3	66,9	20	42,1
0,5	64,6	30	38,4
1,0	61,6	50	34,2
2,0	57,8	70	32,0
3,0	54,9	100	30,1
5,0	51,5	150	30,1

3. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гептилового эфира тетраэтиленгликоля $C_7H_{15}O(CH_2CH_2O)_4H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,2	66,3	10	40,2
0,3	63,9	15	36,2
0,5	60,9	20	33,6
1,0	57,4	30	29,5
2,0	52,2	40	29,2
3,0	49,0	50	29,2
5,0	44,9	70	29,2

4. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексадецилового эфира полиэтиленгликоля $C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,02	66,0	0,50	48,5
0,05	58,9	0,70	47,6
0,10	53,5	1,00	46,9
0,15	51,6	2,00	46,4
0,20	50,8	3,00	46,0
0,30	49,6	4,00	45,9
0,40	49,1	5,00	45,9

5. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексадецилового эфира полиэтиленгликоля $C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{35}H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,02	67,5	0,50	50,5
0,05	61,4	0,70	50,2
0,10	54,7	1,00	49,8
0,15	53,3	2,00	49,6
0,20	52,3	3,00	49,5
0,30	51,2	4,00	49,5
0,40	50,8	5,00	49,5

6. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексадецилового эфира полиэтиленгликоля $C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{55}H$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,02	69,2	0,30	54,3
0,05	64,9	0,40	53,9
0,10	59,6	0,50	53,7
0,15	56,2	0,70	53,7
0,20	55,3	1,00	53,7

7. При измерении поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,10	69,7	1,6	48,0
0,20	67,3	1,8	46,7
0,30	65,0	2,0	45,1
0,50	61,0	3,0	40,6
0,60	59,4	5,0	36,8
0,80	56,4	6,0	36,5
1,0	54,0	7,0	36,4
1,2	51,8	8,0	36,3
1,4	49,9	10,0	36,3

8. При измерении поверхностного натяжения водных растворов тридецилсульфата натрия $C_{13}H_{27}OSO_3Na$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,005	71,8	2,0	48,2
0,01	71,0	2,5	45,8
0,05	70,3	3,0	43,5
0,1	69,3	5,0	38,2
0,5	59,8	10,0	37,9
1,0	54,4	12,0	37,9

9. При измерении поверхностного натяжения водных растворов тетрадецилсульфата натрия $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,005	71,3	1,5	42,7
0,01	70,4	2,0	40,3
0,05	66,4	2,5	38,5
0,10	63,8	5,0	37,6
0,50	52,6	7,0	37,5
1,0	47,0	10,0	37,5

10. При измерении поверхностного натяжения водных растворов пентадецилсульфата натрия $C_{15}H_{31}OSO_3Na$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,005	70,0	1,5	37,3
0,01	68,1	2,0	36,8
0,05	62,9	3,0	36,6
0,10	60,2	5,0	36,5
0,50	50,6	10,0	36,4
1,0	43,1	12,0	36,4

11. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексадецилсульфата натрия $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,005	66,2	0,3	42,8
0,01	65,7	0,5	38,2
0,05	55,8	0,7	36,4
0,10	51,2	1,0	36,1
0,15	48,0	2,0	36,0
0,25	44,5	3,0	36,0

12. При измерении поверхностного натяжения водных растворов бромидодецилтриметиламмония $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
1	67,8	8	47,4
2	63,7	14	40,0
3	60,0	16	38,8
4	56,7	20	38,5
5	53,6	25	38,4
6	51,1	30	38,4

13. При измерении поверхностного натяжения водных растворов октиламмоний хлорида $C_8H_{17}NH_3Cl$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
12	66,8	63	47,5
16	65,5	80	44,0
20	63,5	100	40,8
25	60,4	125	37,4
30	57,7	160	33,7
40	54,0	200	31,1
50	50,8	250	31,1

14. При измерении поверхностного натяжения водных растворов додециламмония хлорида $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,10	64,2	1,25	51,3
0,125	63,0	1,60	49,8
0,16	61,8	2,0	48,2
0,20	60,8	2,5	46,5
0,25	59,8	3,0	44,8
0,32	59,0	4,0	41,5
0,40	57,7	6,3	36,0
0,50	56,8	8,0	33,0
0,63	55,5	10,0	30,1
0,80	54,1	12,5	27,8
1,00	52,8	15,0	27,8

15. При измерении поверхностного натяжения водных растворов тетрадециламмония хлорида $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_3\text{Cl}$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,10	61,3	0,8	47,4
0,125	59,7	1,00	45,0
0,16	58,3	1,25	42,1
0,20	57,0	1,60	38,4
0,25	56,1	2,0	35,4
0,32	55,0	2,5	32,2
0,40	53,7	3,0	29,8
0,50	51,8	4,0	29,7
0,63	49,7	6,3	29,7

16. При измерении поверхностного натяжения водных растворов гексадециламмония хлорида $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3\text{Cl}$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	С, ммоль/л	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,10	45,8	0,32	34,5
0,125	43,8	0,40	32,0
0,16	41,9	0,50	29,4
0,20	39,7	0,63	28,5
0,25	37,0	0,80	28,0

17. При измерении поверхностного натяжения водных растворов N-додецил-β-аланина $C_{15}H_{31}O_2N$ при температуре 20 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	σ , мДж/м ²	С, ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,02	63,5	0,3	40,1
0,03	60,2	0,4	37,4
0,04	58,3	0,5	35,2
0,06	55,8	0,6	33,5
0,08	52,9	0,8	30,7
0,10	50,7	1,0	29,4
0,20	40,1	1,5	29,4

18. При измерении поверхностного натяжения водных растворов полиоксиэтилендодецилового эфира при температуре 25 °С получены следующие данные:

С, ммоль/л	σ , мДж/м ²	С, ммоль/л	σ , мДж/м ²
0,010	70,0	1,0	29,8
0,023	67,3	1,4	28,4
0,04	61,7	3,3	28,3
0,10	48,8	5,0	28,3
0,21	39,4	7,0	28,3
0,83	30,1		

Задание 2.1.2 Полимолекулярная адсорбция

1 -4. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

1	p/p_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
	A, моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,3
2	p/p_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
	A, моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525	1,77
3	p/p_s	0,03	0,07	0,12	0,17	0,24	0,31	0,38
	A, моль/кг	0,196	0,301	0,373	0,423	0,488	0,520	0,625
4	p/p_s	0,02	0,05	0,11	0,19	0,25	0,30	0,36
	A, моль/кг	0,104	0,196	0,298	0,387	0,443	0,488	0,550

Площадь, занимаемую молекулой бензола, примите равной 0,49 нм².

5 – 8. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота ($T = 77K$, $s_0 = 0,16$ нм²). Объем адсорбированного азота приведен к нормальным условиям.

5	p/p_s	0,046	0,104	0,184	0,230	0,345	-
	A, моль/кг	56,7	67,9	75,7	80,1	92,2	-
6	p/p_s	0,035	0,060	0,132	0,168	0,240	-
	A, моль/кг	2,59	2,87	3,43	3,62	4,00	-
7	p/p_s	0,019	0,038	0,076	0,133	0,152	0,171
	A, моль/кг	39,6	49,2	57,9	65,3	66,4	68,8
8	p/p_s	0,045	0,090	0,135	0,180	0,225	0,270
	A, моль/кг	17,6	27,7	29,5	33,3	36,5	39,1

9 – 12. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции паров бензола ($T = 293\text{ K}$, $s_0 = 0,49\text{ нм}^2$).

9	p/p_s	0,044	0,087	0,131	0,174	0,261	0,348
	A , моль/кг	3,13	4,44	5,22	5,92	7,13	8,53
10	p/p_s	0,073	0,145	0,242	0,363	0,484	0,605
	A , моль/кг	0,484	0,666	0,823	1,004	1,186	1,452
11	p/p_s	0,094	0,189	0,295	0,413	0,531	0,614
	A , моль/кг	42,3	56,1	70,0	81,9	100,3	115,0
12	p/p_s	0,064	0,107	0,161	0,214	0,268	0,321
	A , моль/кг	21,7	29,2	35,9	41,7	46,7	52,6

13. Ниже приведены результаты измерения адсорбции газообразного криптона на катализаторе (при $77,5\text{ K}$):

P , Па	13,22	23,99	49,13	75,70	91,22
$A \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,27	1,5	1,76	1,9	1,98

Значения A даны для криптона при нормальных условиях. Определите константы уравнения БЭТ и удельную поверхность катализатора, принимая, что один атом криптона занимает площадь $0,195\text{ нм}^2$, $p_s = 342,6\text{ Па}$, плотность криптона равна $3,74\text{ кг/м}^3$.

14. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

p/p_s	0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
A , моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая одной молекулой азота в адсорбционном слое, равна $0,16\text{ нм}^2$.

15. По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента (77 K , $s_0 = 0,16\text{ нм}^2$):

p/p_s	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	0,70	1,10	1,17	1,32	1,45

Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям.

16. По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента (77 K , $s_0 = 0,16\text{ нм}^2$):

p/p_s	0,029	0,05	0,11	0,14	0,18
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	0,48	0,54	0,64	0,68	0,72

Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям.

17. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента (293 K , $s_0 = 0,49\text{ нм}^2$):

p/p_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$A \cdot 10^2$, м ³ /кг	1,15	1,37	1,55	1,71	1,86	1,99

Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям.

18. По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента (293 К, $s_0 = 0,49 \text{ нм}^2$):

p/p_s	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
$A \cdot 10^2$, $\text{м}^3/\text{кг}$	0,89	1,09	1,27	1,45	1,60	1,78

Объем адсорбированного газа приведен к нормальным условиям.

2.2 СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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), где V_1 – объем одной частицы (м³), ρ – плотность материала частиц (кг/м³):

$$\nu_M = V_1 \cdot \rho \cdot \nu_n \quad (6)$$

Таблица 2.2.1 Выражения концентрации дисперсной фазы

Концентрация	Определение	Единицы измерения
Численная – ν_n	Число частиц N в единице объема дисперсной системы $(V_{ДС}), \nu_n = \frac{N}{V_{ДС}}$	м ⁻³
Массовая – ν_M	Масса дисперсной фазы ($m_{ДФ}$) в единице объема дисперсной системы ($V_{ДС}$), $\nu_M = \frac{m_{ДФ}}{V_{ДС}} ;$	кг/м ³
Объемная – $\nu_{об}$	Объем дисперсной фазы ($V_{ДФ}$), приходящийся на единичный объем дисперсной системы, $\nu_{об} = \frac{V_{ДФ}}{V_{ДС}} \cdot 100\%$	безразмерная

Литература: [1] - с.7,8, [2] – 25,26.

Задание 2.2.1 Поверхность дисперсной системы

1. 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/м³.

2. 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/м³.

3. 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.

4. 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.

5. 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 – $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
6. Вычислите суммарную площадь поверхности шарообразных частиц золя ртути с диаметром $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Золь получен дроблением 5,2г ртути. Плотность ртути 13546 кг/м^3 .
7. Рассчитайте суммарную площадь поверхности частиц золя сульфида мышьяка и число частиц в 0,5л золя, если 1л золя содержит 2,25г As_2S_3 . Частицы золя имеют форму кубиков длиной ребра $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Плотность сульфида мышьяка равна 3506 кг/м^3 .
8. Аэрозоль получен распылением 0,5г угля в 1 м^3 воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Определите удельную поверхность и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.
9. В соусах диаметр капель эмульсии масла при ручном взбалтывании составляет 20 мкм, а при машинном перемешивании – 5 мкм. Определить дисперсность, удельную поверхность дисперсной фазы, а также отношение этих величин, если плотность масла равна 950 кг/м^3 .
10. Найдите удельную поверхность пылевидного топлива, если известно, что угольная пыль была просеяна через сита с отверстиями в $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ (плотность угля $1,8 \text{ г/см}^3$).
11. 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 ?
12. Массовая концентрация раствора белка составляет 20 г/л. Вычислите численную концентрацию раствора, приняв частицы дисперсной фазы сферическими с радиусом 100 мкм и плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$.
13. Какова поверхность куба, имеющего ребро 5 см? Какова общая площадь поверхности того же материала, если он измельчен на кубики коллоидного размера, имеющие ребро $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Выразите результаты в м^2 .
14. Рассчитать удельную поверхность дисперсной фазы сферической, цилиндрической и пластинчатой формы, если диаметр сферы и цилиндра, а также толщина пленки составляет 5 мкм, а плотность вещества дисперсной фазы – $1,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
15. В соусах диаметр капель эмульсии масла при ручном взбалтывании составляет 10 мкм, а при машинном перемешивании – 2,5 мкм. Определить дисперсность, удельную поверхность дисперсной фазы, а также отношение этих величин, если плотность масла равна 950 кг/м^3 .
16. Содержание жира в молоке 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 $0,5 \text{ м}^3$?
17. Определите удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра, полученного при дроблении 3,2г серебра на частицы шарообразной формы с диаметром $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Плотность серебра 10500 кг/м^3 .
18. Аэрозоль получен распылением 3,5г угля в 1 м^3 воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$. Определите удельную поверхность и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.

2.2.2 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.

Леофобные золи имеют мицеллярное строение.

Мицелла в целом электронеутральная частица и состоит из:

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

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

в) диффузного слоя, включающего в себя такое дополнительное количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации зарядов имеющихся в мицелле потенциалопределяющих ионов (например, $x\text{Cl}^-$).

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).

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

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

Литература: [1] - с.101 -115, [2] – с. 98 – 100, 162 - 165.

Задание 2.2.1 Строение мицеллы лиофобного золя

1 -18. 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	A	B	C	Коагулятор
1	NaI	AgNO ₃	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
2	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	KCl; Zn(Ac) ₂ ; AlCl ₃
3	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂ ; AlCl ₃ ; NaAc
4	BaCl ₂	MgSO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl; AlCl ₃ ; Zn(Ac) ₂
5	BeCl ₂	NH ₄ OH	Be(OH) ₂	Na ₂ SO ₄ ; ZnCl ₂ ; KNO ₃
6	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	Ba(NO ₃) ₂ ; KAc; Na ₂ SO ₄
7	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; CaCl ₂
8	(NH ₄) ₂ S	ZnCl ₂	ZnS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; NaCl; K ₃ PO ₄
9	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	BaBr ₂ ; K ₂ SO ₄ ; NaCl
10	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; MgCl ₂
11	CoCl ₂	(NH ₄) ₂ S	CoS	NaCl; K ₂ SO ₄ ; CaCl ₂
12	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	NH ₄ Cl; Na ₂ SO ₄ ; BaCl ₂
13	CdCl ₂	H ₂ S	CdS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; CaBr ₂ ; NaCl
14	AgNO ₃	KI	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
15	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₂ SO ₄ ; NH ₄ NO ₃ ; AlCl ₃
16	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Ba(NO ₃) ₂ ; CaAc; KNO ₃
17	K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	Ag ₂ CrO ₄	Zn(NO ₃) ₂ ; NH ₄ NO ₃ ; NaAc
18	Hg ₂ (NO ₃) ₂	KI	Hg ₂ I ₂	KNO ₃ ; Zn(NO ₃) ₂ ; NaAc

2.3 Микрогетерогенные системы

К микрогетерогенным системам относятся суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, порошки.

Задание 2.3.1 Микрогетерогенные системы

По плану опишите свойства микрогетерогенной системы:

1. Определение.
2. Классификация.
3. Методы получения.
4. Строение частицы микрогетерогенной системы.
5. Свойства.
6. Стабилизация микрогетерогенной системы.
7. Нарушение устойчивости микрогетерогенной системы.
8. Применение.

1 – 4. Суспензии.

5 – 8. Эмульсии.

9 – 12. Пены.

13 – 15. Аэрозоли.

16 – 18. Порошки.

Приложение

Таблица П1. Единицы измерения физических величин

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

Таблица П2. Фундаментальные физические постоянные

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

Таблица П3. Кинетические параметры гомогенных реакций

Первый порядок в газовой фазе			
реакция		A, с ⁻¹	E _A , кДж · моль ⁻¹
C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr		7,2 10 ¹²	218
C ₂ H ₅ Cl → C ₂ H ₄ + HCl		4 10 ⁴	247,5
Циклопропан → пропилен		1,5 · 10 ¹⁵	272,8
Второй порядок в газовой фазе			
реакция		A, см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E _A , кДж · моль ⁻¹
H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆		4 10 ¹³	180,5
H ₂ + I ₂ → 2HI		1,6 10 ¹⁴	165,5
Cl + CH ₄ → HCl + CH ₃		2,5 10 ¹³	16,3
Второй порядок в растворе			
реакция	Раствори- тель	A, см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E _A , кДж · моль ⁻¹
C ₂ H ₅ Br + OH ⁻ → C ₂ H ₅ OH + Br ⁻	C ₂ H ₅ OH	4,3 10 ¹⁴	89,6
CH ₃ Br + I ⁻ → CH ₃ I + Br ⁻	H ₂ O	1,7 10 ¹³	76,6
CO ₂ + OH ⁻ → HCO ₃ ⁻	H ₂ O	1,5 10 ¹³	38,2

Таблица П4 Предельные подвижности λ_i° ионов в водном растворе при 25°C, См · см² · моль⁻¹

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

Таблица П5. Площадь s_0 , приходящаяся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела раствор – воздух.

ПАВ	Формула	$s_0 \cdot 10^{18}$, нм ²
Миристиновая кислота	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	22
Пальмитиновая кислота	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	20
Стеариновая кислота	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	19
Лаурат натрия	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COONa	41
Миристанат натрия	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COONa	34
Пальмитат натрия	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COONa	25
Стеарат натрия	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COONa	23
Олеат натрия	C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₄ COONa	28
Додецилбензоилсульфонат натрия	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	33
Додецилсульфат натрия	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	33
Октилэтиламмоний хлорид	C ₈ H ₁₇ (C ₂ H ₅)NH ₂ Cl	34
Цетилпиридиний хлорид	C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl	46
Оксиэтилированный октанол	C ₈ H ₁₇ OC ₂ H ₄ OH	32
Оксиэтилированный октилфенол	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₈ OH	53
Оксиэтилированный изооктилфенол	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₈ OH	58

Таблица П6 Критические концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ) в водных растворах при 20 °C.

ПАВ	Формула	ККМ, ммоль/л
Анионные ПАВ		
Деаноат натрия	C ₉ H ₁₉ COONa	95,0
Деаноат калия	C ₉ H ₁₉ COOK	100
Додеаноат натрия	C ₁₁ H ₂₃ COONa	25,0
Миристанат натрия	C ₁₃ H ₂₇ COONa	6,9
Олеат натрия	C ₁₇ H ₃₃ COONa	1,1
Децилсульфат натрия	C ₁₀ H ₂₁ OSO ₃ Na	33,3
Додецилсульфат натрия	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	8,3
Гексадецилсульфат натрия	C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na	0,5
Октадецилсульфат натрия	C ₁₈ H ₃₇ OSO ₃ Na	0,2
Децилсульфонат натрия	C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	40,0
Катионные ПАВ		
Додециламмоний хлорид	[C ₁₂ H ₂₅ NH ₃]Cl	15,0
Тетрадециламмоний хлорид	[C ₁₄ H ₂₉ NH ₃]Cl	2,8

Список использованной литературы

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. Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов / В.М. Байрамов – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 320 с.
5. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. Пособие для вузов. – М.; Издательский центр «Академия», 2003. – 464с.
6. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для химико-технологич. вузов / Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов – М.: «Высшая школа», 1976. – 382 с.
7. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие / Под ред. Н.В. Коровина – М.: «Высшая школа», 2004. – 255с.
8. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия.- Спб.: Издательство «Лань», 2008. – 336с.
9. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320с.
10. Нигматуллин Н.Г. Лекции по физической и коллоидной химии: Учебное пособие. – Уфа.: Изд-во БГАУ, 2001.-с.122.
11. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.-374с.