МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет»

КГЭУ

Л. В. СИРОТКИНА

ХИМИЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Казань
2020

УДК 541.1
ББК 24.5
С40

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «КНИТУ» *В. И. Бутовецкая*;

канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «КГЭУ» *Х. В. Гибадуллина*

С40 **Сироткина, Лилия Витальевна**

Химия. Физическая и коллоидная химия: учебно-методическое пособие / Л. В. Сироткина. – Казань : КГЭУ, 2020. – 176 с.

Представлены разделы физической и коллоидной химии: химическая термодинамика, химическая кинетика, электрохимия, дисперсные системы, поверхностные явления, коагуляция.

В каждом разделе рассмотрены основные теоретические положения, приведены контрольные вопросы, примеры решения типовых задач. Отдельно приведены задания для контрольной работы.

Предназначено для студентов всех форм обучения по образовательным программам направлений подготовки бакалавров, изучающих дисциплину «Химия».

УДК 541.1
ББК 24.5

ВВЕДЕНИЕ

Освоение дисциплины «Химия» позволяет сформировать у студентов целостное естественно-научное мировоззрение в результате изучения фундаментальных разделов химии; знакомства с новейшими методами определения состава, строения и реакционной способности химических соединений, с основными путями их практического использования.

Базовыми разделами дисциплины «Химия» являются физическая и коллоидная химия.

Изучение физической химии направлено на усвоение общих физико-химических закономерностей, присущих химическим явлениям и процессам, на приобретение знания теоретических методов физической химии (термодинамического и кинетического); на умение проводить химический эксперимент на базе типовых методов и приемов исследования.

Объектами изучения коллоидной химии являются гетерофазные системы и поверхностные явления (смачивание, адгезия, адсорбция, коагуляция, седиментация и др.). Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо для оптимизации технологических процессов и получения материалов с заданными свойствами, а также при решении задач окружающей среды.

Целью издания учебно-методического пособия является закрепление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины «Химия», а также оказание помощи обучающимся при самостоятельном изучении материала.

В данном пособии представлены контрольные вопросы и задачи по основным разделам физической и коллоидной химии: химическая термодинамика; химическое равновесие; химическая кинетика; растворы электролитов; электрохимические процессы; дисперсные системы; поверхностные явления.

Изучение материала, представленного в учебно-методическом пособии, направлено на формирование у студента способности:

– к познавательной деятельности;

– к участию в научно-исследовательских разработках по профилю подготовки.

В результате обучающийся должен:

знать:

– основные понятия, законы и модели химических систем, реакционную способность веществ;

– законы термодинамики и основные уравнения химической термодинамики;

– методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий;

– термодинамику растворов;

– термодинамику и кинетику электрохимических процессов;

– основные понятия, законы и модели коллоидной и физической химии;

– влияние дисперсности и поверхностных явлений на физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства веществ и материалов;

уметь:

– определять термодинамические характеристики химических реакций и равновесные концентрации веществ;

– пользоваться справочной литературой в области химии;

владеть:

– методами экспериментальных исследований в химии (планирование, постановка и обработка эксперимента);

– методами предсказания возможности протекания химических реакций и их кинетики;

– навыками вычисления тепловых эффектов, констант равновесия и скоростей химических реакций;

– навыками в области создания и управления поведением используемых во всех химических специальностях систем, таких как суспензии, эмульсии, пены, коллоидные системы с твердой дисперсионной средой (адсорбенты, мембраны).

К каждому разделу для осмысления и верного пути решения задач приводится краткая теория и формулы для решения задач.

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные определения и понятия термодинамики

Термодинамика – наука, изучающая взаимопревращение теплоты, работы и различных видов энергии, часто объединяемых под названием *внутренняя энергия.* Термин «термодинамика» происходит от греческих слов *therme* – теплота и *dinamis* – сила, т. е. «наука о силах, связанных с теплотой».

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов, процессов в растворах. Химическая термодинамика применяет положения и законы общей термодинамики к изучению химических явлений.

Исследование химических (биохимических) процессов термодинамическим методом позволяет:

1. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси.
2. Оценить максимально возможный выход продуктов реакции.
3. Подобрать оптимальные условия (P и T) проведения реакции.
4. Определить возможность протекания того или иного процесса (химической реакции) и, как следствие этого, оценить вероятность протекания процесса по тому или иному механизму, отбросив те из них, которые противоречат ее законам.

Объект изучения термодинамики – *термодинамические системы*, т. е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью.

1.2. Классификация термодинамических систем

I. Наличие или отсутствие в системе фаз, разделенных внутренней поверхностью раздела.

Ф*аза* – это совокупность однородных материальных частей системы, отделенных от других частей поверхностями раздела:

1. *Гомогенная система* – система, которая одинакова и однородна во всех точках и представляет собой одну фазу, например, раствор соли.
2. *Гетерогенная система* – система, состоящая из нескольких фаз, например, вода со льдом.

II. Характер взаимодействия системы с окружающей средой.

1. *Изолированная система* – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, например, водный раствор соли в термосе.

2. *Открытая система* – система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией, например: чай в стакане, живые организмы.

3. *Закрытая система* – система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, например: раствор соли в колбе, закрытой пробкой.

4. *Адиабатически изолированная система* – система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией путем теплообмена.

III. Количество компонентов.

1. *Однокомпонентная система* – система, состоящая из одного компонента, например, вода.

2. *Двухкомпонентная система* – система, состоящая из двух компонентов, например, вода и спирт.

3. *Трехкомпонентная система* – система, состоящая из трех компонентов, например, вода, спирт и сахар и т. д.

Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих систему. Термодинамическая система характеризуется рядом присущих ей термодинамических свойств (*параметров состояния*):

1. *Экстенсивные параметры* пропорциональны массе системы или числу частиц и при составлении сложной системы суммируются, (например, масса, объем, энергия, энтропия, теплоемкость и т. д.).

2. *Интенсивные параметры* не зависят от массы системы или числа частиц, при составлении сложной системы выравниваются (давление, температура, плотность, концентрация).

Отнесение экстенсивного свойства к единице объема или массы превращает это свойство в интенсивное (мольный объем, плотность, химический потенциал).

Уравнения, связывающие независимые параметры, называются *уравнениями состояния* (уравнение Клапейрона–Менделеева).

Термодинамический процесс – изменение параметров состояния (свойств) системы. Обычно термодинамические процессы проводятся при постоянстве определенных параметров системы:

1. Изотермический (T = const).

2. Изобарный (P = const).

3. Изохорный (V = const).

4. Адиабатический (нет обмена теплотой между системой и внешней средой, Q = 0).

5. Изобарно-изотермический (P, T = const).

6. Изохорно-изотермический (V, T = const).

7. Изобарно-изоэнтропийный (P, S = const).

8. Изохорно-изоэнтропийный (V, S = const).

Круговой процесс (цикл) – процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и, претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние. В этом процессе изменение любого параметра равно нулю.

Термодинамические функции разделяют на:

1) функции состояния – функции, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода из одного состояние в другое (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца);

2) функции перехода, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы (теплота, работа).

Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия частиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.), но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия в поле внешних сил.

Работа A – форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Существуют разные виды работы: механическая, электрическая и т. д.

Теплота Q – форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы.

1.3. Нулевой закон термодинамики

Р. Фаулер (1931 г.) сформулировал закон транзитивности теплового равновесия (нулевой закон термодинамики): *две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.*

Нулевой закон лежит в основе измерения температуры с помощью термометров. Способов прямого измерения температуры нет. Поэтому измеряют те или иные свойства веществ, которые изменяются при нагревании или охлаждении (давление газа, объем жидкости и т. д.).

В 1954 г. Международным комитетом мер и весов принято официальное определение температуры:

$$T = \frac{1}{nR} \lim_{P \to 0} (PV),$$

где n – число молей газа, V – объем, P – давление, R – газовая постоянная.

Соотношение между температурами, выраженными в Кельвинах и градусах Цельсия:

$$T(\text{К}) = t\ (°\text{С}) + 273{,}15\ \text{К}.$$

1.4. Первый закон (начало, постулат) термодинамики

Взаимосвязь между внутренней энергией, работой и теплотой устанавливается на основе первого начала термодинамики. Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой:

– в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным;

– разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах;

– вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно построить такую машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Математическое выражение первого закона термодинамики для конечного изменения состояния:

$$Q = \Delta U + A, \tag{1.1}$$

где Q – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы; ΔU – изменение внутренней энергии; A – работа. Изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия в начальном и конечном состояниях.

Для бесконечно малого изменения этих величин имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A, \tag{1.2}$$

где δQ – бесконечно малое количество теплоты; dU – полный дифференциал внутренней энергии системы; δA – бесконечно малое количество работы.

1.5. Работа расширения идеального газа в разных процессах

Для многих систем единственный вид работы – работа расширения, которая вычисляется по уравнению:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV\,. \qquad (1.3)$$

Для интегрирования уравнения (1.3) воспользуемся уравнением состояния Клапейрона-Менделеева:

$$PV = nRT.$$

Рассмотрим выражения для максимальной работы расширения идеального газа в пяти процессах:

1. Изобарный процесс

$$A = P\,(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1). \qquad (1.4)$$

2. Изотермический процесс

$$A = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}, \qquad A = nRT\ln\frac{P_1}{P_2}. \qquad (1.5)$$

3. Адиабатический процесс

$$A = -\,\Delta U.$$

Приращение внутренней энергии зависит от молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме C_V, т. е.

$$A = nC_V(T_1 - T_2). \qquad (1.6)$$

Между параметрами P, V, T при протекании адиабатического процесса, в идеальном газе имеют место соотношения:

$$PV^{\gamma - 1} = \text{const и } TV^{\gamma - 1} = \text{const}, \qquad (1.7)$$

где $\gamma = C_P / C_V$.

4. Изохорный процесс

$$A = 0.$$

5. Изобарно-изотермический процесс

$$A = \Delta nRT, \qquad (1.8)$$

где Δn – приращение числа молей газов в результате реакции.

График в координатах для процессов (1)−(4) расширения или сжатия представлен на рис. 1.1. Площадь под кривой для соответствующего процесса дает максимальную работу расширения газа в этом процессе.

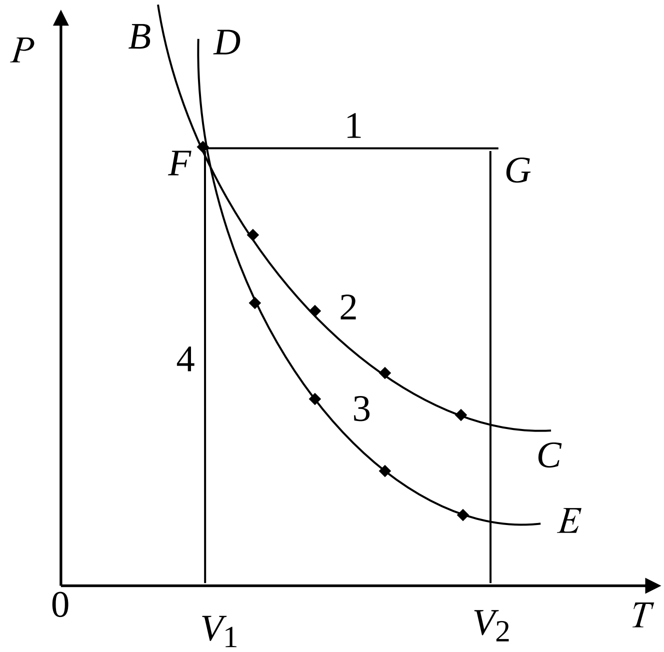

Рис. 1.1. Работа расширения идеального газа в изобарном (1), изотермическом (2), адиабатическом (3) и изохорном (4) процессах

1.6. Применение первого начала термодинамики к процессам в любых системах

1. Изохорный процесс (V = const, dV = 0)

$$Q_V = \Delta U. \qquad (1.9)$$

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии системы.

2. *Изобарный процесс* (P = const)

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

В химической термодинамике важное значение имеет термодинамическая функция – энтальпия H (функция состояния), которая связана с внутренней энергией соотношением

$$H = U + PV.$$

Тогда

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \qquad (1.10)$$

Таким образом, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса.

Для бесконечно малого изменения теплоты в изохорном и изобарном процессах можно записать:

$$\delta Q_V = dU;\ \delta Q_P = dH. \qquad (1.11)$$

1.7. Теплоемкость

При термохимических и термодинамических расчетах используются значения теплоемкостей газообразных, твердых и жидких тел.

Теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости. *Удельной теплоемкостью (с)* называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К, а *молярной теплоемкостью С – количество теплоты*, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

При физико-химических и термодинамических расчетах обычно используют молярную теплоемкость.

Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной* теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \qquad (1.12)$$

где C − молярная теплоемкость, Дж/(моль·К).

Средней молярной теплоемкостью $\overline{C}$ в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$:

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \qquad (1.13)$$

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают изобарную (ΔC_P) и изохорную (ΔC_V) теплоемкости:

$$\Delta C_P = \frac{d(\Delta H)}{dT}; \quad \Delta C_V = \frac{d(\Delta U)}{dT}. \qquad (1.14)$$

Теплоемкость − экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах обычно табулируют значения мольной теплоемкости с шагом в 100 К, либо приводят величины C_P при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически методами статистической термодинамики, так например, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов − мольная теплоемкость $C_V = \frac{3}{2}R$, для двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2}R$, где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Для моля идеального газа справедливо соотношение:

$$C_P - C_V = R.$$

Примеры решения задач

Пример 1.1. Расчитайте изменение внутренней энергии при нагревании 10 г водорода (двухатомный идеальный газ) при постоянном объеме от 300 до 400 К.

Решение. Изохорная теплоемкость двухатомного газа – $C_V = \frac{5}{2}R$. Изменение внутренней энергии при V = const равно:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1) = \frac{10}{2}\cdot\frac{5}{2}\cdot 8{,}314\cdot(400 - 300) = = 10387{,}5 \text{ Дж} = 10{,}39 \text{ кДж},$$

где M – молярная масса. Молярная масса водорода равна 2 г/моль.

Пример 1.2. Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 8 г гелия (одноатомный газ) от 288 до 298 К, V = const, M_{He} = 4 г/моль.

Решение. Изохорная теплоемкость одноатомного газа (C_V) равна $\frac{3}{2}R$. Количество теплоты Q рассчитывается следующим образом:

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V(T_2 - T_1) = \frac{8}{4} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8{,}314 \cdot (298 - 288) = 249{,}3 \text{ Дж}.$$

Пример 1.3. Рассчитайте работу изобарного обратимого расширения 2 моль идеального газа при его нагревании от 298 до 500 К.

Решение. Работа изобарного расширения рассчитывается по формуле (1.4):

$$A = n \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = 2 \cdot 8{,}31 \cdot (500 - 298) = 3357{,}24 \text{ Дж} = 3{,}3572 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Пример 1.4. Определите работу изотермического расширения 5 моль водорода при давлении от $0{,}5 \cdot 10^5$ до $0{,}2 \cdot 10^5$ Па при 400 К.

Решение. Работу рассчитаем по формуле (1.5), т. е.

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$A = 5 \cdot 8{,}314 \cdot 400 \ln \frac{0{,}5 \cdot 10^5}{0{,}2 \cdot 10^5} = 15{,}23 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 15{,}23 \text{ кДж}.$$

Пример 1.5. Определите работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона от 0,05 до 0,50 м^3. Начальная температура газа равна 298 К.

Решение. Аргон – одноатомный газ. Следовательно его изохорная теплоемкость на основании молекулярно-кинетической теории идеальных газов равна $C_V = \frac{3}{2}R = 1{,}5 \cdot 8{,}314 = 12{,}47$ Дж/(моль·К). Изобарная теплоемкость равна

$$C_P = C_V + R = 12{,}47 + 8{,}314 = 20{,}78 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Величину γ определим из C_P и C_V, γ = 20,78/12,47 = 1,67.

Для вычисления работы адиабатического расширения применяются формулы (1.6, 1.7):

$$A = 3 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{1,67 - 1}\left(1 - \frac{0,05^{0,67}}{0,5^{0,67}}\right) = 8,745 \cdot 10^{3} \text{Дж.}$$

Пример 1.6. В сосуде при 273 К и давлении 1 атм находится 100 г азота. Вычислите изменение внутренней энергии, работу, поглощенную энергию в форме теплоты при:

1) изотермическом расширении до объема 200 м^3;

2) изохорном увеличении давления до 1,5 атм;

3) изобарном расширении до двукратного объема.

Азот считать идеальным газом.

Решение. Для одного моля идеального газа уравнение первого начала термодинамики, полученное в результате подстановки выражений (1.14) и (1.15).

$$P = (RT/V); \tag{1.15}$$

можно записать следующим образом:

$$\delta Q = C_V dT + RTd\ln V. \tag{1.16}$$

Применим выражение (1.16) к указанным в примере процессам:

1) для изотермического процесса (T = const) уравнение (1.16) примет вид: $\delta Q = RTd\ln V$, т. е. $Q = RT\ln(V_2/V_1)$ или, с учетом произвольного количества газа, $Q = nRT\ln(V_2/V_1)$.

Начальный объем азота равен:

$$V_1 = nRT/P_1 = (100/28) \cdot 0,082 \cdot 273/1 = 79,95 \text{ м}^3.$$

Следовательно, Q = (100/28) · 8,31·273·ln (200/79,95) = 7433 Дж.
$A = Q$ = 7433 Дж, $\Delta U = 0$;

2) для изохорного процесса (V = const) уравнение (1.16) примет вид $\delta Q = C_V dT$. При условии C_V = const для n молей газа получим

$$Q = nC_V (T_2 - T_1).$$

Температуру газа после сжатия определяем по уравнению Менделеева − Клапейрона; так как $V = \text{const}$, то $(T_2 / T_1) = (P_2 / P_1)$ и $T_2 = (P_2 \cdot T_1)/P_1 = (1{,}5 \cdot 273)/1 = 409$ К.

Значение изобарной теплоемкости азота выписываем из справочника [4]: $C_P = 29{,}12$ Дж/(моль·К). Изохорная теплоемкость газов рассчитывается из формулы: $C_V = C_P - R$.

Следовательно, $Q = (100/28) \cdot (29{,}12 - 8{,}31) \cdot (409 - 273) = 10143$ Дж. $A = 0$, $\Delta U = 10143$ Дж;

3) для изобарного процесса ($P = \text{const}$) полученное нами уравнение принимает вид $\delta Q = C_P dT$. При условии $C_P = \text{const}$ для n молей газа получим $Q = nC_P(T_2 - T_1)$, где $T_2 = (T_1 V_2)/V_1 = 273 \cdot 2 = 546$ К.
Следовательно, $Q = (100/28) \cdot 29{,}12 \cdot (546 - 273) = 28393$ Дж.
$A = nP(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = (100/28) \cdot 8{,}31 \cdot (546 - 273) = 8{,}106$ Дж.
$\Delta U = Q - A = 20287$ Дж.

Пример 1.7. Криптон под давлением 2 атм расширяется адиабатически от 5 до 10 дм^3. Начальная температура газа – 298 К. Вычислите конечную температуру газа, работу расширения, изменение внутренней энергии системы.

Решение. Прежде всего, рассчитаем количество криптона в системе:

$$n_1 = PV/RT = 2 \text{ атм} \cdot 5 \text{ дм}^3 / 0{,}082 \text{ атм} \cdot \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} = 0{,}4 \text{ моль}.$$

Значение изохорной теплоемкости криптона выписываем из справочника [4]: $C_V = 12{,}15$ Дж/(моль·К).

По уравнению (1.7) можно вычисляем конечную температуру газа:
$C_V/R = 12{,}5/8{,}31 = 1{,}5$ К.

$$5 \cdot 298^{1{,}5} = 10 \cdot T_2^{1{,}5}, \text{ откуда } T_2 = 188 \text{ К}.$$

$$A = n\,C_V(T_1 - T_2) = 0{,}4 \cdot 12{,}5(298 - 188) = 554 \text{ Дж}.$$

$$\Delta U = -A = -554 \text{ Дж}.$$

1.8. Термохимия. Закон Гесса

Термохимия – раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов.

Основным законом термохимии является закон Гесса, который гласит: *тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции, при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.*

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т. е. для экзотермической реакции $\Delta H_r < 0$ или $\Delta U_r < 0$.

В термодинамике принято описывать любую химическую реакцию *термохимическим уравнением*, в котором приведены исходные вещества и продукты реакции с указанием их агрегатного состояния и кристаллических форм, указаны тепловой эффект реакции и условия ее проведения.

Для реакции, протекающей в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx \Delta U. \quad (1.17)$$

Если в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT), \quad (1.18)$$

где Δn − изменение числа молей газообразных веществ;

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие «стандартного состояния», которое обозначается надстрочным индексом «0».

Энтальпия реакции с участием веществ, находящихся в стандартном состоянии при температуре T, обозначается $\Delta_r H_T^0$.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции (I)

$$aA + bB = cC + dD \qquad (I)$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_{298}^0 = (c\Delta H_{298}^0 \mathrm{C} + d\Delta H_{298}^0 \mathrm{D}) - (a\Delta_f H_{298}^0 \mathrm{A} + b\Delta_f H_{298}^0 \mathrm{B}), \qquad (1.19)$$

где A, B – исходные вещества, C, D – конечные продукты, *a, b, c, d* – стехиометрические коэффициенты.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества ΔH_T^0 *при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях*.

Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 K приведены в справочниках, а энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна нулю при любой температуре.

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции (I) равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_{298}^0 = (a\Delta H_{298}^0 \mathrm{A} + b\Delta H_{298}^0 \mathrm{B}) - (c\Delta_f H_{298}^0 \mathrm{C} + d\Delta_f H_{298}^0 \mathrm{D}). \qquad (1.20)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов реакций с участием органических соединений.

Следствие 3. Энтальпия химической реакции равна разности энергии разрывающихся и образующихся химических связей.

Энергия связи представляет собой долю энергии, которая поглощается при диссоциации молекулы на атомы и приходится на данную связь. Энергия связи всегда положительна.

1.9. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа

Для расчета тепловых эффектов при температурах, отличных от 298 K, используется *уравнение Кирхгофа* в дифференциальной форме:

$$\Delta_r C_P = \frac{d(\Delta H)}{dT}, \qquad (1.21)$$

где $\Delta_r C_P = \sum_j n_j C_P(B_j) - \sum_i n_i C_P(A_i)$ – разность изобарных теплоемкостей конечных и исходных веществ.

В интегральной форме:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P(T)dT. \qquad (1.22)$$

Если разница температур $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять ΔC_P = const; при большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta C_P(T)$, которая описывается степенными полиномами вида:

$$\Delta C_P(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2.$$

Коэффициенты a, b, c и c' для большинства веществ приведены в справочниках.

1.10. Значение первого закона термодинамики для биологических процессов

Первый закон термодинамики является универсальным законом природы. Он полностью справедлив и для живых организмов. Протекание процессов в живом организме требует затраты энергии. Она необходима для мышечной деятельности, для работы сердца и поддержания постоянной температуры тела. Для нормальной жизнедеятельности необходимы потоки веществ из одной части организма в другие. Транспорт этих веществ требует затраты энергии. В организме совершается и электрическая работа, необходимая для передачи нервных импульсов. Термохимия позволяет составить баланс энергии в живом организме.

Примеры решения задач

Пример 1.8. Определите тепловой эффект реакции

$$Al_2O_{3\ корунд} + 3SO_{2\ (г)} = Al_2(SO_4)_{3\ (т)} + \Delta U_x,$$

если реакция протекает при 298 К в автоклаве при постоянном объеме, а тепловой эффект при P = const равен – 573,4 кДж.

Решение. Тепловой эффект при постоянном объеме рассчитаем по формуле (1.9). Изменение числа молей газообразных продуктов реакции Δn = – 3, так как Al_2O_3 и $Al_2(SO_4)_3$ – твердые вещества:

$$\Delta_r U_{298} = \Delta_r H^0_{298} - \Delta nRT = -573{,}4 \cdot 10^3 + 3 \cdot 8{,}31 \cdot 298 = -566{,}0 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Пример 1.9. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования ацетилена по теплотам образования веществ.

Решение. Уравнение реакции гидрирования ацетилена:

$$C_2H_{2(г)} + 2H_{2(г)} = C_2H_{6(г)}.$$

Тепловой эффект реакции определяется по первому следствию из закона Гесса (1.19). Необходимые для решения данные выпишем из справочника [4] (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Теплоты образования веществ

Вещество	$C_2H_{2\ (г)}$	$H_{2(г)}$	$C_2H_{6(г)}$
ΔH^0_{298}, кДж/моль	226,75	0	– 84,67

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta H^0_{298}(C_2H_6) - \Delta H^0_{298}(C_2H_2) = (-84{,}67 - 226{,}75) =$$
$$= -311{,}42 \text{ кДж.}$$

Пример 1.10. Вычислите тепловой эффект образования аммиака из простых веществ при стандартном давлении и 298 К по тепловым эффектам реакций:

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} + \Delta H_1^0 \qquad (1)$$

$$4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} = 6H_2O_{(ж)} + 2N_2 + \Delta H_2^0 \qquad (2)$$

$$\Delta H_1^0 = –571{,}68 \text{ кДж}, \ \Delta H_2^0 = –1530{,}28 \text{ кДж}.$$

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3 + \Delta H_x^0 \qquad (3)$$

Для вычисления теплового эффекта реакции (3) необходимо произвести ряд математических преобразований с уравнениями (1) и (2).

$H_2O_{(ж)}$ и O_2 не входят в уравнение (3), поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 и вычтем из него уравнение (2):

$$6H_2 + 3O_2 – 4NH_3 – 3O_2 = 6H_2O_{(ж)} + 3\Delta H_1^0 – 6H_2O_{(ж)} – 2N_2 – \Delta H_2^0. \qquad (4)$$

После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получим

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3 + (3\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0)/4$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta H_x^0 = (3\Delta H_x^0 - \Delta H_2^0)/4 = [(3 –571{,}68) – (-1530{,}28)]/4 =$$

$$= - 46{,}19 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 1.11. Вычислите тепловой эффект реакции

$$C_2H_{2\,(г)} + CO_{(г)} \rightarrow CH_2 = CHCOOH_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$$

по теплотам сгорания веществ при стандартном давлении и 298 К. Рассчитайте изменение внутренней энергии приведенной реакции.

Решение. Тепловой эффект указанной реакции рассчитаем по второму следствию из закона Гесса (1.20). Необходимые для расчета теплоты сгорания возьмем из справочника [4] (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Теплоты образования веществ

Вещество	$C_2H_{2\,(г)}$	$CO_{(г)}$	$H_2O_{(ж)}$	$CH_2 = CHCOOH_{(ж)}$
$\Delta_c H^0$, кДж/моль	–1299,63	–283,18	0	–1368,03

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_c H^0(C_2H_{2\,(г)}) + \Delta_c H^0(CO_{(г)}) - \Delta_c H^0(H_2O_{(ж)}) -$$

$$- \Delta_c H^0(CH_2 = CHCOOH_{(ж)}) = (-1299,63 + (-283,18) - 0 -$$

$$(-1368,03)\cdot 10^3 = 214,78 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

$$\Delta_r U_{298} = \Delta_r H^0_{298} - \Delta nRT = -214,78 \cdot 10^3 + 2 \cdot 8,31 \cdot 298 = -209,83 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Пример 1.12. Рассчитайте энтальпию реакции

$$6C_{(г)} + 6H_{(г)} = C_6H_{6(г)}$$

по энергиям связи, в предположении, что двойные связи в молекуле бензола фиксированы.

Решение. В данной химической реакции связи не разрываются, а образуются. В приближении фиксированных двойных связей молекула бензола содержит шесть связей С–Н, три связи С–С и три связи С=С. Энергии связей приведены в справочнике [4] (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Энергии связей

Тип связи	С–Н	С–С	С=С
Энергия связи, кДж/моль	412	348	612

Энтальпию реакции рассчитаем по третьему следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = 0 - (6\cdot 4,12 + 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612) = -5352 \text{ кДж.}$$

Пример 1.13. Определите тепловой эффект при 500 К реакции образования газообразного ацетона из метана и диоксида углерода при P = const и V = const:

$$2CH_{4\,(г)} + CO_{2(г)} = CH_3COCH_{3\,(г)} + H_2O_{(г)}$$

Известно, что

$$C_{P_{\mathrm{H_2O}}} = 30{,}146 \cdot 10^3 + 11{,}305T \text{ Дж/(кмоль·К)},$$

$$C_{P_{\mathrm{CH_3COCH_3}}} = 22{,}489 \cdot 10^3 + 201{,}926T - 63{,}576 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж/(кмоль·К)},$$

$$C_{P_{\mathrm{CO_2}}} = 44{,}173 \cdot 10^3 + 9{,}044T - 8{,}541 \cdot 10^3 T^2 \text{ Дж/(кмоль·К)},$$

$$C_{P_{\mathrm{CH_4}}} = 17{,}484 \cdot 10^3 + 60{,}502T - 1{,}118 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ Дж/(кмоль·К)}.$$

Решение. Необходимые для решения задачи энтальпии образования выпишем из справочника [4] (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Теплоты образования веществ

Вещество	$CH_{4\,(г)}$	$CO_{2(г)}$	$CH_3COCH_{3\,(г)}$	$H_2O_{(г)}$
$\Delta H^0_{298} \cdot 10^6$, Дж/кмоль	–74,9	–393,8	–216,8	–242

Определяем тепловой эффект реакции $\Delta_r H^0_{298}$, используя первое следствие из закона Гесса (1.19):

$$\Delta_r H^0_{298} = (\Delta H^0_{298}(\mathrm{H_2O}) + \Delta H^0_{298}(\mathrm{CH_3COCH_3})) - (\Delta H^0_{298}(\mathrm{CO_2}) +$$
$$+ \Delta H^0_{298}(\mathrm{CH_4}) = 84{,}802 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Согласно уравнению Кирхгофа после интегрирования тепловой эффект реакции ΔH может быть выражен уравнением

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

Следовательно,

$$\Delta H_0 = \Delta H^0_{298} - a\,298 - \frac{\Delta b}{2}298^2 - \frac{\Delta c}{3}298^3 + \frac{\Delta c'}{298}.$$

$$\Delta a = \sum a_{\text{прод}} - \sum a_{\text{реаг}} = [(30{,}146 + 22{,}489) - (44{,}173 + 2 \cdot 17{,}481)] \cdot 10^3 =$$
$$= -26{,}512 \cdot 10^3;$$

$$\frac{\Delta b}{2} = \frac{1}{2}\left(\sum b_{\text{прод}} - \sum b_{\text{реаг}}\right) = \frac{1}{2}[(11{,}305 + 201{,}926) - (9{,}044 + 2 \cdot 60{,}502)] = -$$

$$- 41{,}5591 \cdot 10^{3};$$

$$\frac{\Delta c}{3} = \frac{1}{3}\left(\sum c_{\text{прод}} - \sum c_{\text{реаг}}\right) = \frac{1}{3}(- 63{,}567 - 2 \cdot 1{,}118) \cdot 10^{-3} = - 21{,}93 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = - (- 8{,}541) \cdot 10^{8} = 8{,}541 \cdot 10^{8};$$

$$\Delta H_0 = 84{,}802 \cdot 10^{6} + 26{,}512 \cdot 10^{3} \cdot 298 - 41{,}591 \cdot 298^{2} + 21{,}93 \cdot 10^{3} \cdot 298^{3} +$$

$$+ \frac{8{,}541 \cdot 10^{3}}{298} = 97{,}4864 \cdot 10^{6} \text{ Дж.}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выразится уравнением:

$$\Delta H_T = 97{,}4864 \cdot 10^{6} - 26{,}512 \cdot 10^{3} T + 41{,}591 T^{2} - 21{,}934 \cdot 10^{-3} T^{3} - \frac{8{,}541 \cdot 10^{8}}{T}$$

или

$$\Delta H_{500} = 97{,}4864 \cdot 10^{6} - 26{,}512 \cdot 10^{3} \cdot 500 + 41{,}591 \cdot 500^{2} - 21{,}934 \cdot 10^{-3} \cdot 500^{3} -$$

$$- \frac{8{,}541 \cdot 10^{8}}{500} = 92{,}1794 \text{ Дж.}$$

Далее определяем тепловой эффект при постоянном объеме по формуле (1.18): $\Delta n = 2 - 3 = - 1$,

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 97{,}1794 \cdot 10^{6} - 8{,}315 \cdot 10^{3} \cdot 500\,(-1) = 96{,}3369 \cdot 10^{6} \text{ Дж.}$$

Пример 1.14. Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К и стандартном давлении

$$CH_3OH_{\,(г)} + 1{,}5\, O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{\,(г)}$$

Теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянны.

Решение. Тепловой эффект реакции при $T = 298$ К находим по уравнению (1.19). Необходимые для решения задачи данные приведены в справочнике [4] (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Теплоты образования и теплоемкости веществ

Вещество	$CH_3OH_{(г)}$	$O_{2\,(г)}$	$CO_{2\,(г)}$	$H_2O_{(г)}$
ΔH^0_{298}, кДж/моль	–201,2	0	–393,51	–241,84
$\Delta C^0_{P,298}$, Дж/(моль·К)	43,9	29,36	37,13	33,56

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = (-393{,}51) + 2(-241{,}84) - (-201{,}2) = -675{,}99 \text{ кДж.}$$

$$\Delta C^0_{P,298} = 37{,}13 + 2 \cdot 33{,}56 - 43{,}9 - 1{,}5 \cdot 29{,}36 = 16{,}31 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta_r H^0_{500} = -675{,}99 \cdot 10^3 + 16{,}31(500 - 298) = -672{,}7 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

2. ВТОРОЙ ЗАКОН (НАЧАЛО, ПОСТУЛАТ) ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики позволяет решать большинство проблем химии и химической технологии, связанных с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах, но первый закон термодинамики не позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс; при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия. Ответ на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Самопроизвольными, естественными или *положительными процессами* называются процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды. Эти процессы протекают, сопровождаясь уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты или работы, полученной из окружающей среды. Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации, растекание одной жидкости по поверхности другой и др.

Несамопроизвольными, неестественными или *отрицательными* процессами называют процессы, которые сами собой, без «вмешательства извне», совершаться не могут. Такие процессы не могут происходить в изолированной системе, так как для этого они требуют взаимодействия извне, со стороны окружающей среды. Примерами несамопроизвольных процессов являются, например, переход теплоты от холодного тела к горячему, переход вещества из области меньшей концентрации в область большей концентрации, выделение продуктов электролиза на электроде за счет затраты электрической работы извне и др.

Необратимыми процессами называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду нельзя вернуть в прежнее состояние. При необратимом процессе систему можно вернуть к первоначальному состоянию, но при этом в окружающей среде останутся некоторые изменения. Примерами необратимых реакция являются, например, разложение бертолетовой соли, реакции горения соединений.

Обратимыми процессами называют такие процессы, после которых можно вернуть и систему, и окружающую среду в прежнее состояние. К обратимым реакциям, например, относится синтез аммиака из водорода и азота, разложение карбоната кальция, окисление диоксида азота до триоксида азота.

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но достигнуть нельзя. Некоторые процессы являются истинно необратимыми, т. е. их никаким способом нельзя провести как обратимые.

2.1. Формулировки второго начала термодинамики

Предложено много различных формулировок второго начала термодинамики. Все они равноценны друг другу и могут быть выведены логически одна из другой:

– никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче теплоты от холодного тела к горячему, тогда как передача теплоты от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов (*Р. Клаузиус*).

– никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов (*У. Томсон*).

– невозможно создание вечного двигателя второго рода (*В. Оствальд*).

Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодному телу). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но создание такой машины невозможно.

2.2. Энтропия

Для того, чтобы охарактеризовать способность системы к самопроизвольным превращениям, вводится понятие энтропии.

Существует еще одна формулировка второго закона термодинамики, связанная с энтропией.

Энтропия S – функция состояния, которая обладает следующим свойством:

$$\mathrm{d}S \geq \delta Q/T, \tag{2.1}$$

где знак «=» относится к обратимым процессам, а знак «>» – к необратимым.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов: статистического и термодинамического. *Статистическое определение* основано на том, что необратимые процессы в термодинамике стремятся перейти в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью (формулой Больцмана):

$$S = k\ln W, \tag{2.2}$$

где k – постоянная Больцмана ($1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж/К), W – термодинамическая вероятность, т. е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Термодинамическое определение энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$\mathrm{d}S = \delta Q_{\text{обр}}/T. \tag{2.3}$$

Для любых адиабатических процессов:

$$dS \geq 0. \tag{2.4}$$

В любой изолированной системе, в которой все процессы протекают без изменения внутренней энергии и объема энтропия системы постоянна, при условии, что в системе протекают только равновесные процессы:

$$dS_{U,V} = 0. \tag{2.5}$$

Если же в изолированной системе имеет место хотя бы один неравновесный процесс, энтропия такой системы возрастает:

$$dS_{U,V} > 0. \tag{2.6}$$

В изолированных системах самопроизвольные процессы могут протекать только в направлении возрастания энтропии, а в состоянии равновесия энтропия имеет максимальное значение.

2.3. Изменение энтропии в различных процессах

1. ***Нагревание или охлаждение при постоянном давлении.*** Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT\,. \qquad (2.7)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2, то уравнение (2.4) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}\,. \qquad (2.8)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (2.4) и (2.5) C_P надо заменить на C_V.

2. ***Изотермическое расширение или сжатие идеальных газов.***

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (2.9)$$

или

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}\,. \qquad (2.10)$$

3. ***Фазовые переходы.*** При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}\,. \qquad (2.11)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия системы в этих процессах возрастает: $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$; при этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину $\Delta S_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии Вселенной равно нулю, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

4. ***Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.*** Если два (или более) идеальных газа, находящихся при одинаковом давлении, смешиваются при постоянной температуре, то изменение энтропии каждого из них соответственно с уравнением (2.9) будет равно:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{Vi},$$

где V – общий объем газа после смешения, а V_i – объем газа (i) до смешения.

Суммарное изменение энтропии различных газов окажется равным:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.12)$$

5. *Изменение энтропии идеального газа.* Для обратимого процесса с идеальным газом, в котором единственным видом работы является работа расширения справедливо соотношение:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.13)$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (2.14)$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_P \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.15)$$

Эти соотношения применяются в вычислениях изменения энтропии при приведении газа к стандартным условиям.

6. *Изменение энтропии при химических реакц*иях. Разность мольных энтропий продуктов реакции и реагентов, взятых в стандартных состояниях, называется стандартной энтропией. Для реакции (I) стандартная энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S^0_{298} = (c\Delta S^0_{298}\mathrm{C} + d\Delta S^0_{298}\mathrm{D}) - (a\Delta_f S^0_{298}\mathrm{A} + b\Delta_f S^0_{298}\mathrm{B}). \quad (2.16)$$

2.4. Абсолютная энтропия

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается *постулатом Планка (третьим законом термодинамики)*:

При абсолютном нуле ($T \rightarrow 0$ К) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

При стремлении температуры к абсолютному нулю не только энтропия стремится к нулю, но и ее производные по всем термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T\to 0} = 0,$$

где $x = P, V$.

Это означает, что вблизи абсолютного нуля все термодинамические процессы протекают без изменения энтропии. Это утверждение называют *тепловой теоремой Нернста.*

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т. е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо знать зависимости теплоемкости C_P от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{P(т)}}{T} dT + \frac{\Delta_{пл}H^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{P(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta_{кип}H^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^{T} \frac{C_P(г)}{T} dT.$$

Таким образом, энтропия – критерий возможности самопроизвольного протекания процесса, но только для изолированной системы.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Один моль водорода при начальной температуре 348 К совершает цикл в идеальной машине Карно. Сначала газ расширяется изотермически до двойного объема, затем расширяется адиабатически до увеличения первоначального объема в четыре раза, затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы при последующем адиабатическом сжатии ($\gamma = 1{,}4$) вернутся в исходное положение. Вычислите работу, совершенную газом в каждой части цикла, работу, произведенную за счет теплоты и КПД цикла.

Решение.

1. Для первой стадии (изотермический процесс) работа вычисляется по уравнению (1.5), т. е.

$$A_1 = nRT\ln(V_2/V_1) = Q_T;\ V_2 = 2V_1,$$
$$A_1 = 8{,}31\cdot 348\cdot 2{,}3\lg(2V_1/V_1) = 2002{,}3\ \text{Дж.}$$

2. Для второй стадии цикла (адиабатический процесс) работа рассчитывается по уравнению (2.17):

$$A_2 = nR\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1}. \qquad (2.17)$$

Температуру T_2 определяем по уравнению

$$T_2 = T_1\left(\frac{2V_1}{4V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

$$T_2 = 348\left(\frac{1}{2}\right)^{0{,}4} = 264\ \text{К.}$$

Следовательно,

$$A_2 = 8{,}31\frac{348 - 264}{0{,}4} = 1752{,}2\ \text{Дж.}$$

3. Для третьей стадии цикла (изотермическое сжатие) работа будет отрицательной, так как происходит сжатие газа. По условию $V_3 = 4V_1$, а объем V_4 должен быть получен согласно указанию о том, что после адиабатического сжатия газ должен вернуться в исходное состояние, следовательно, должно выполняться равенство:

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2},$$

Откуда

$$V_4 = V_1\sqrt[0{,}4]{\frac{348}{264}} = 2V_1.$$

Таким образом,

$$A_3 = -\,8{,}31\cdot 348\cdot 2{,}3\lg(4V_1/2V_1) = -\,1517{,}2\ \text{Дж.}$$

4. Для четвертой стадии цикла (адиабатический процесс) работа будет отрицательна и численно равна работе во второй стадии, так как в результате адиабатического расширения газ возвращается к первоначальной температуре:

$$A_4 = nR \cdot \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1} = 1752{,}21 \text{ Дж.}$$

Суммарная работа за весь цикл будет равна $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 =$ $= 2002{,}3 - 1517{,}2 = 485{,}1$ Дж.

КПД цикла:

$$\eta = A/Q_1, \text{ где } Q_1 = A_1; \ \eta = \frac{485{,}1}{2002{,}3} \cdot 100 = 24{,}2 \ \%.$$

КПД можно также рассчитать из равенства:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{348 - 264}{348} = 24{,}2\,\%.$$

Пример 2.2. Определите стандартное изменение энтропии при температуре 298 К для реакции:

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$$

Решение. Изменение энтропии для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.16). Необходимые для решения задачи данные возьмем из справочника [4] (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Значение энтропии веществ

Вещество	$SO_{2(г)}$	$O_{2(г)}$	$SO_{3(г)}$
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	248,1	205,0	256,7

$$\Delta_r S^0_{298} = 2S^0_{298}(SO_{3(г)}) - 2S^0_{298}(SO_{2(г)}) - S^0_{298}(O_{2(г)}) =$$
$$= 2 \cdot 256{,}7 - 2 \cdot 248{,}1 - 205{,}0 = -187{,}8 \text{ Дж/К.}$$

Пример 2.3. Определить изменение энтропии при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от 101,3 до 10,1 кПа.

Решение. Для вычисления энтропии воспользуемся формулой (2.10).

$$\Delta S = 8{,}314 \cdot 2{,}3 \cdot \lg \cdot (1{,}013 \cdot 10^5 / 0{,}1013 \cdot 10^5) = 19{,}11 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Пример 2.4. Рассчитайте общее возрастание энтропии при смешении $100 \cdot 10^6$ м^3 кислорода с 400 м^3 азота при 280 К давлении 101,3 кПа, $V = \text{const}$.

Решение. По уравнению Менделеева – Клапейрона находим число молей имеющихся газов:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{8{,}31 \cdot 280} = 4{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1{,}01 \cdot 10^5 \cdot 400 \cdot 10^{-6}}{8{,}31 \cdot 280} = 1{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

Изменение энтропии рассчитываем по формуле (2.12):

$$\Delta S = 2{,}3R\left(n_1 \lg\frac{V}{V_1} + n_2 \lg\frac{V}{V_2}\right) =$$

$$= 2{,}3 \cdot 8{,}314\left(4{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot \lg\frac{500 \cdot 10^{-6}}{100 \cdot 10^{-6}} + 1{,}7 \cdot 10^{-2} \cdot \lg\frac{500 \cdot 10^{-6}}{400 \cdot 10^{-6}}\right) = 0{,}09 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Пример 2.5. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 100 г брома, если его температура кипения – 334 К, а удельная теплота испарения брома при этой температура равна 182,8 Дж/г.

Решение. Изменение энтропии фазового перехода рассчитываем по формуле (2.11):

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{\lambda_{\text{исп.}} \cdot m}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{182{,}8 \cdot 100}{334{,}7} = 54{,}17 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Пример 2.6. Вычислите изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 298 К до 473 К при давлении 101,3 кПа. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_P(\mathrm{S}_{(\text{т})}) = 23{,}64\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}},$$

$$C_P(\mathrm{S}_{(\text{ж})}) = 35{,}73 + 1{,}17\cdot10^{-3}\cdot T,\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Температура плавления моноклинной серы равна 392 К, а удельная теплота плавления 45,2 Дж/г.

Решение. Процесс нагревания моноклинной серы складывается из трех процессов:

1) нагревание твердой серы от 298 до 392 К;
2) плавление серы;
3) нагревание жидкой серы от 392 до 473 К.

Рассчитаем изменение энтропии в каждом процессе:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{P(\text{т})}}{T} dT \;=\; 0{,}7\cdot 23{,}6\cdot \ln\frac{392}{298} = 4{,}54\ \text{Дж/К};$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{0{,}7\cdot 45{,}2\cdot 32}{392} = 2{,}58\ \text{Дж/К};$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_1} \frac{C_{P(\text{ж})}}{T} dT \;=\; 0{,}7\cdot 1{,}17\cdot 10^{-3}\cdot(473-392) + 0{,}7\cdot 35{,}73\cdot \ln\frac{473}{392} =$$

$$= 4{,}76\ \text{Дж/К}.$$

Общее изменение энтропии равно сумме энтропий по этим трем процессам, т. е.:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 4{,}54 + 2{,}58 + 4{,}76 = 11{,}88\ \text{Дж/К}.$$

2.5. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики

Математический аппарат термодинамики строится на основе объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов.

$$TdS \geq dU + \delta A, \tag{2.18}$$

или

$$TdS \geq dU + PdV.$$

Это уравнение Дж. Гиббс назвал фундаментальным уравнением термодинамики.

2.6. Характеристические функции. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца

Характеристическими функциями (термодинамическими потенциалами) называются функции, если при помощи ее самой или ее производных могут быть выражены в явном виде термодинамические свойства системы. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

1) внутренняя энергия $U(S, V)$,
2) энтальпия $H(S, P) = U + PV$,
3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$,
4) энергия Гиббса $G(T, P) = H - TS = F + PV$.

В скобках указаны естественные переменные для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии, и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным *уравнением термодинамики*, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - PdV, \; dH = TdS + VdP, \; dF = - PdV - SdT, \; dG = VdP - SdT.$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде − только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа. Если принять, что в системе происходят химические реакции или система открыта, т. е. обменивается с окружающей средой веществом и энергией, то надо учесть зависимость термодинамических потенциалов от количества веществ.

Химический потенциал (μ) характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества при фиксированных естественных переменных и неизменных количествах остальных веществ. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при массопереносе. Химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент достижения равновесия становится одинаковым во всех сосуществующих фазах.

Зная любой из четырех потенциалов, можно найти все другие термодинамические функции и параметры системы с помощью основного уравнения термодинамики (2.18), а также термодинамические потенциалы позволяют предсказывать направление термодинамических процессов.

Критерии самопроизвольности процессов и равновесия системы в различных условиях представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Критерии самопроизвольности процессов и равновесия системы в различных условиях

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условия равновесия
U	S = const, V = const	$dU < 0$	$dU = 0$, $d^2U > 0$
H	S = const, P = const	$dH < 0$	$dH = 0$, $d^2H > 0$
F	T = const, V= const	$dF < 0$	$dF = 0$, $d^2F > 0$
G	T = const, P = const	$dG < 0$	$dG = 0$, $d^2G > 0$

Многие процессы химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах (автоклавах). О направлении процесса и равновесии в системе при постоянных давлении и температуре судят по энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) или при постоянных объеме и температуре – по энергии Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Это связано с тем, что на практике рассмотрение изолированных систем и использование энтропии в качестве равновесия и направления процесса крайне неудобно.

Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при T = const, V = const равно максимальной работе, которую может совершить система в этом процессе: $\Delta G = - A_{\text{макс}}$.

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить несколькими способами:

1. По формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{2.19}$$

если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре.

2. Для реакции (I) энергия Гиббса равна разности значений энергии Гиббса продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G^0_{298} = (c\Delta G^0_{298}\mathrm{C} + d\Delta G^0_{298}\mathrm{D}) - (a\Delta_f G^0_{298}\mathrm{A} + b\Delta_f G^0_{298}\mathrm{B}). \quad (2.20)$$

2.7. Изменение энергии Гиббса в некоторых равновесных процессах

1. Изотермическое сжатие газов.

$$\Delta G = \Delta F = RT\ln\frac{P_2}{P_1}. \quad (2.21)$$

2. Изобарный нагрев вещества в небольшом интервале температур.

$$\Delta G^0_{T_2} - \Delta G^0_{T_1} = (C_P - S^0_{T_1})(T_2 - T_1) - T_2 C_P \ln(T_2/T_1). \quad (2.22)$$

Примеры решения задач

Пример 2.7. Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции горения ацетилена и определите возможность ее протекания при стандартных условиях.

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$C_2H_{2\,(г)} + 2{,}5\ O_{2\,(г)} = 2CO_{2\,(г)} + H_2O_{\,(ж)}$$

Изменение энергии Гиббса для химической реакции рассчитывают по уравнению (2.20). Необходимые для решения задачи справочные данные приведены в справочнике [4] (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Вещество	$C_2H_{2\,(г)}$	$O_{2\,(г)}$	$CO_{2\,(г)}$	$H_2O_{\,(ж)}$
ΔG^0_{298}, кДж/моль	209,2	0	− 394,4	− 237,3

$$\Delta_r G^0_{298} = 2\Delta G^0_{298}(CO_2) + \Delta G^0_{298}(H_2O) - \Delta G^0_{298}(C_2H_2) - 2{,}5\Delta G^0_{298}(O_2) =$$
$$= -1235{,}3 \text{ кДж}.$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно в данных условиях, так как $\Delta G < 0$.

Пример 2.8. При 298 К и давлении 101,3 кПа абсолютные энтропии ромбической и моноклинной серы соответственно равны 31,88 Дж/(моль·К) и 32,55 Дж/(моль·К), а их теплоты сгорания соответственно равны −296,9 кДж/моль и −297,2 кДж/моль. Найти значение ΔG^0 для процесса превращения ромбической серы в моноклинную.

Решение. Изменение энергии Гиббса процесса $S_{ромб.} \rightarrow S_{монок.}$ рассчитываем по формуле (2.19). Вычислим ΔH^0 по теплотам сгорания разных модификаций серы, используя уравнение (1.20):

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(S)_{ромб} - \Delta H^0(S\ )_{монок} = -\ 296{,}9 - (-\ 297{,}2) = 0{,}3 \text{ кДж}.$$

Используя формулу (2.16), находим ΔS^0 по значениям стандартных абсолютных энтропий реагентов:

$$\Delta S^0 = S^0(S\ )_{монок} - S^0(S)_{ромб} = 32{,}55 - 31{,}88 = 0{,}67 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 = 0{,}3 - 298 \cdot 0{,}67 \cdot 10^{-3} = 0{,}1 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta G^0 > 0$, то превращение ромбической серы в моноклинную при температуре 298 К не происходит.

Пример 2.9. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции

$$CO_{(г)} + 0{,}5\ O_{2\ (г)} = CO_{2\ (г)}$$

при температуре 500 К.

Решение. Термодинамические данные при стандартных условиях выпишем из справочника [4] (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$CO_{(г)}$	$O_{2\ (г)}$	$CO_{2\ (г)}$
ΔH^0_{298}, кДж/моль	−110,5	0	−393,5
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	197,6	205,0	213,7
C_P, Дж/(моль·К)	29,14	29,40	34,57

Для вышеприведенной реакции рассчитаем $\Delta_r H^0_{298}$, $\Delta_r S^0_{298}$ по формулам (1.19) и (2.16).

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta H^0_{298}(CO_2) - \Delta H^0_{298}(CO) - 0{,}5\,\Delta H^0_{298}(O_2) =$$
$$= -393{,}5 + 110{,}5 = -283{,}0 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = \Delta S^0_{298}(CO_2) - \Delta S^0_{298}(CO) - 0{,}5\cdot\Delta S^0_{298}(O_2) =$$
$$= 213{,}7 - 197{,}6 - 0{,}5\cdot 205{,}0 = -86{,}4 \text{ Дж/К.}$$

Пусть ΔC_P = const.

$$\Delta_r C_P = C_P\,(CO_2) - C_P(CO) - 0{,}5\cdot C_P = 34{,}57 - 29{,}14 - 0{,}5\cdot 29{,}40 =$$
$$= -\,9{,}27 \text{ Дж/К.}$$

Стандартный тепловой эффект реакции при температуре 500 К рассчитываем по формуле Кирхгофа в интегральной форме (1.22):

$$\Delta_r H^0_{500} = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{500} \Delta C_P\, d\mathrm{T} = -283000 + (-\,9{,}27)\cdot(500 - 298) =$$
$$= -284{,}9 \text{ кДж.}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_r S^0_{500} = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_P}{T}\, dT = -\,86{,}4 + (-\,9{,}27)\cdot\ln(500/298) =$$
$$= -\,91{,}2 \text{ Дж/К.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К рассчитаем по формуле (2.19).

$$\Delta_r G^0_{500} = \Delta_r H^0_{500} - T\cdot\Delta_r S^0_{500} = -284900 - 500\cdot(-91{,}2\,) = -\,239{,}3 \text{ кДж.}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно в данных условиях, так как $\Delta G < 0$.

3. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика изучает зависимость скорости реакций от различных факторов, а также закономерности протекания химических процессов во времени и механизм химических реакций. Химическая кинетика является теоретической базой биохимических и технологических процессов. Кинетические исследования позволяют понять механизмы регулирования скорости биохимических процессов, действия ферментов и ингибиторов, протекания фотохимических и цепных реакций. С помощью методов химической кинетики можно установить основные параметры, определяющие скорость различных процессов, и таким образом влиять на ход процесса.

Химическая кинетика, в которой скорость химических реакций рассматриваются только в зависимости от изменения концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции, называется формальной кинетикой. Формальная кинетика позволяет:

1) классифицировать химические реакции;

2) определять их кинетические параметры (константу скорости, период полупревращения, изменение концентрации реагирующих веществ, порядок реакции);

3) распространять полученные закономерности на сложные многостадийные биохимические, фотохимичские или ферментативные реакции различных технологичных и биотехнологичных процессов.

Рассмотрим основные понятия, используемые в химической кинетике.

Элементарный акт – разовое единичное взаимодействие молекул в химической системе. Элементарная стадия состоит из суммы актов химического превращения одной или нескольких частиц.

Механизм химической реакции – совокупность элементарных стадий, из которых складывается процесс превращении исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

Простая реакция – одностадийный, односторонний химический процесс. Простая реакция состоит из одних и тех же элементарных актов.

Промежуточные частицы – частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходующиеся в других. Промежуточными частицами могут быть устойчивые молекулы и ионы, неустойчивые свободные радикалы и ион-радикалы.

Реакция называется *сложной*, если продукты получаются в результате двух или более простых реакций (элементарных актов) с образованием промежуточных продуктов.

В зависимости от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции различают гомогенные и гетерогенные реакции. *Гомогенная реакция* протекает в одной фазе, например, в смеси газов, в жидком растворе. *Гетерогенная химическая реакция* протекает на границе раздела фаз.

Сложные химические реакции, в которых одни стадии являются гомогенными, а другие – гетерогенными, называю *гомогенно-гетерогенными*.

Молекулярность реакции – число частиц, принимающих участие в элементарном акте химической реакции.

Мономолекулярная реакция – простая реакция, в элементарном акте которой участвует только одна частица (реакции изомеризации и распада). Например,

$$CH_3Br \xrightarrow{h\nu} CH_3^{\cdot} + Br^{\cdot}$$

В *бимолекулярных реакциях* происходит столкновение двух частиц, при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:

$$H^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$$

В *тримолекулярных реакциях* одновременно сталкиваются три молекулы, например:

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

Под *скоростью реакции* понимается изменение количества вещества (исходного или продукта) в единицу времени в единице объема:

$$v = \frac{1}{V}\frac{dn}{dt}, \qquad (3.1)$$

где v – скорость реакции, V – объем, n – количество вещества, t – время.

Различают среднюю $(\bar{v})$ и истинную (v) скорости химической реакции, которые определяются соответственно выражениями (3.2) и (3.3).

$$\bar{v} = \pm\frac{\Delta c}{\Delta t}, \qquad (3.2)$$

$$v = \pm \frac{dc}{dt}, \qquad (3.3)$$

где c – концентрация реагирующего вещества, t – время. Знак этих выражений зависит от того, измеряется ли скорость по убыли одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. Скорость является всегда положительной величиной. Скорость реакции имеет размерность [моль·дм$^{-3}$·с$^{-1}$], [моль·м$^{-3}$·с$^{-1}$].

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

Зависимость скорости реакции описывается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс: *скорость элементарной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрии-ческим коэффициентам.*

В соответствии с основным постулатом кинетики для элементарной реакции:

$$n_A A + n_B B \rightarrow \text{продукты}$$

можно записать

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}, \qquad (3.4)$$

где $c_A^{n_A}, c_B^{n_B}$ – концентрации веществ A и B соответственно.

Уравнение (3.4) называют кинетическим уравнением. Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется константой скорости реакции и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Размерность константы скорости $[k] = [c]^{1-n}[t]^{-1}$.

Если реакция протекает в несколько стадий, то соотношение (3.4) выполняется для каждой стадии.

Порядок химической реакции равен сумме показателей степени концентрации реагентов в кинетическом уравнении реакции. Порядок по данному веществу (частный порядок) определяется как показатель степени концентрации этого вещества. Таким образом, если скорость реакции выражена уравнением (3.4), то общий порядок этой реакции равен

$(n_A + n_B)$. Порядок по веществу А равен n_A, а по веществу В – n_B. Порядок реакции может быть положительным, отрицательным, целым или дробным.

Молекулярность и порядок реакции совпадают только для простых реакций, протекающих в одну элементарную стадию без участия посторонних молекул. Молекулярность и порядок реакции не совпадают в трех случаях: для сложных реакций, для гетерогенных реакций и реакций с избытком одного из реагирующих веществ.

3.1. Кинетические уравнения простых реакций

Формальная кинетика дает возможность использовать математические зависимости для нахождения важнейших параметров – константы скорости и изменение концентрации реагирующих веществ во времени, т. е. $c = f(t)$ (рис. 3.1).

График зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени называют *кинетической кривой* (рис. 3.1).

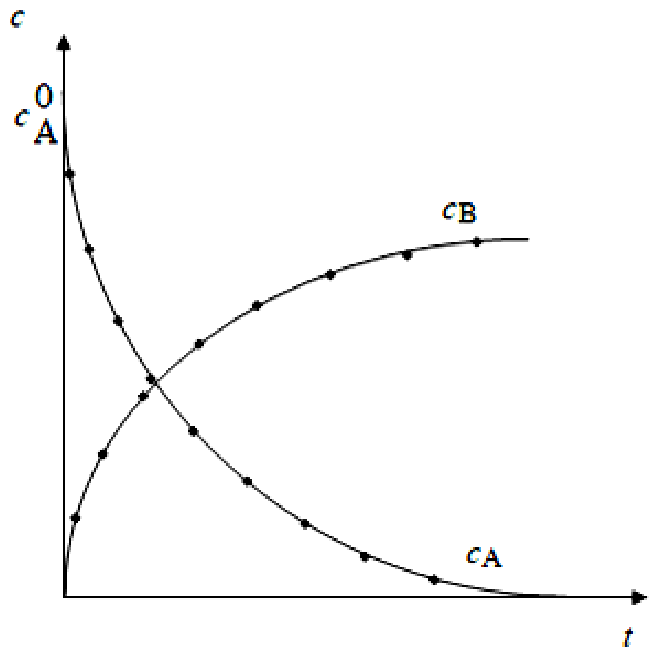

Рис. 3.1. Изменение концентрации c_A и c_B со временем в реакции А → В

Время, в течение которого первоначальная концентрации исходных веществ уменьшается наполовину, т. е. $c = c_0/2$, называется *временем* или *периодом полупревращения* (период полураспада) ($\tau_{1/2}$).

3.2. Реакции нулевого порядка

К реакциям нулевого порядка относятся гетерогенные и фотохимические реакции. В реакциях нулевого порядка скорость реакции от концентрации не зависит:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,. \tag{3.5}$$

После интегрирования уравнения (3.5), получаем выражение (3.6)

$$c_0 - c = kt. \tag{3.6}$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем (рис. 3.2). Размерность константы скорости совпадает с размерностью скорости.

После подстановки в уравнение (3.6) $c = c_0/2$, найдем время полупревращения:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k_0}\,. \tag{3.7}$$

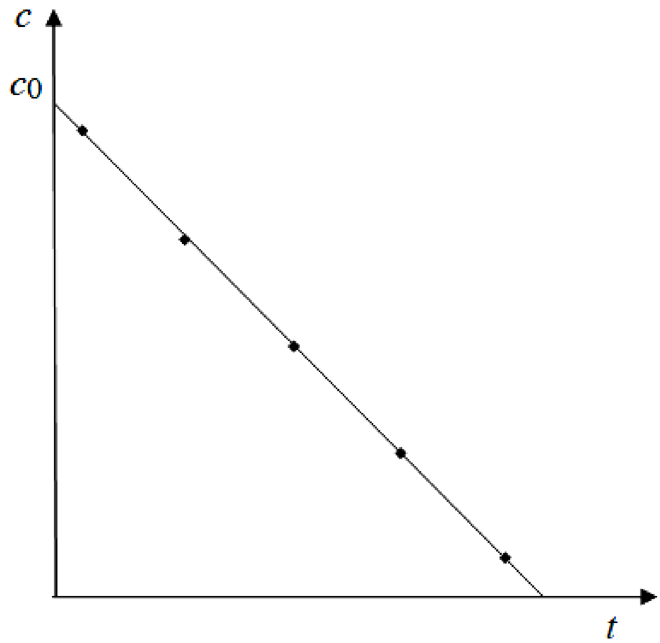

Рис. 3.2. Изменение концентрации в зависимости от времени
в реакциях нулевого порядка

Время полупревращения реакции нулевого порядка пропорционально начальной концентрации исходного вещества, а константа скорости химической реакции численно равна скорости реакции – эти величины обратно пропорциональны времени полупревращения.

3.3. Реакции первого порядка

Уравнением первого порядка могут описываться скорости мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также некоторые реакции с более сложным механизмом, например, гидролиз сахарозы с образованием глюкозы и фруктозы (бимолекулярная реакция, но из-за избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы).

Уравнение для реакции первого порядка:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc\,. \tag{3.8}$$

Интегрирование уравнения (3.8) приводит к выражению (3.9):

$$\ln\frac{c_0}{c} = kt\,. \tag{3.9}$$

Константа скорости имеет размерность, обратную времени (обычно $с^{-1}$), и не зависит от единиц концентрации.

После подстановки в (3.9) $c = c_0/2$, найдем время полупревращения:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}\,. \tag{3.10}$$

Время полупревращения не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества.

Для реакций первого порядка характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 3.3), которую можно использовать для определения константы скорости из экспериментальных данных.

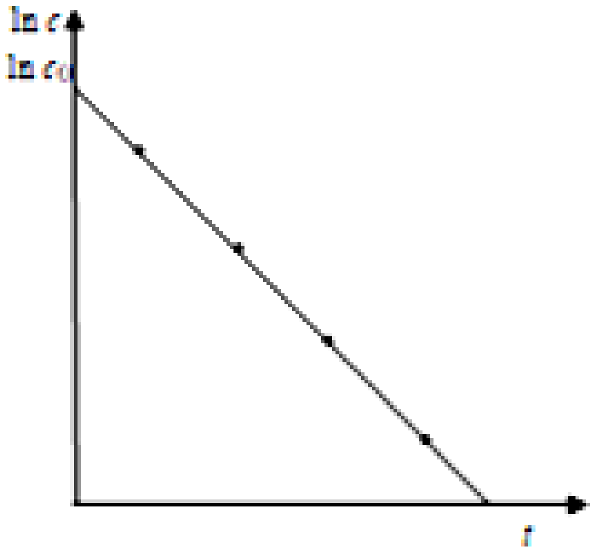

Рис. 3.3. Зависимость ln c от времени для реакции первого порядка

3.4. Реакции второго порядка

Примерами реакций, скорость которых описывается уравнением второго порядка, являются: взаимодействие йода с водородом с образованием иодида водорода; омыление ацетоуксусного эфира щелочью; разложение диоксида азота с образованием молекул водорода и йода.

Скорость реакций второго порядка описывается уравнением

$$v = kc_1c_2 . \tag{3.11}$$

Рассмотрим реакцию второго порядка в разных условиях:

1. Реагенты имеют одинаковую концентрацию (c_1 = c_2) и уравнение (3.11), приобретает вид:

$$v = kc^2 . \tag{3.12}$$

Интегрируя (3.12), получим:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad . \tag{3.13}$$

В этом случае величина $\frac{1}{c}$ линейно зависит от времени (рис. 3.4).

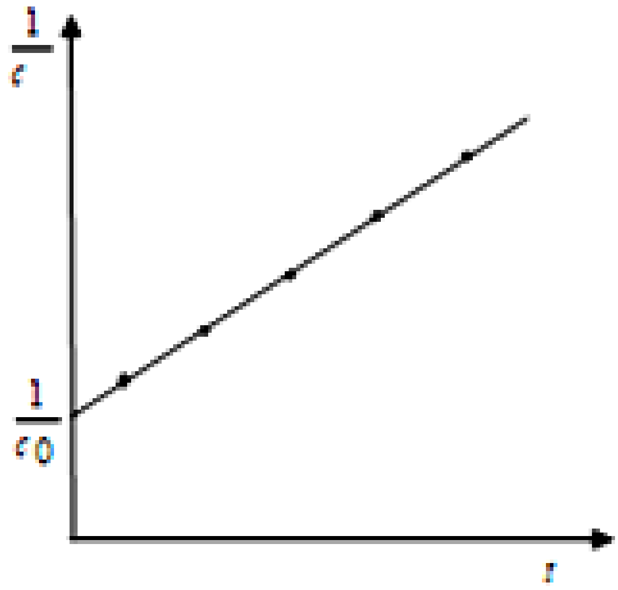

Рис. 3.4. Зависимость $\frac{1}{c}$ от времени для реакции второго порядка

2. Если концентрация реагентов неодинакова ($c_1 \neq c_2$), то уравнение (3.12), приобретает вид:

$$v = kc_1c_2 . \quad (3.14)$$

Константа скорости рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{t(c_{0_1} - c_{0_2})} \ln \frac{c_{0_2}(c_{0_1} - x)}{c_{0_1}(c_{0_2} - x)}, \quad (3.15)$$

где c_{0_1}, c_{0_2} – начальные концентрации реагентов 1 и 2 соответственно; x – количество прореагировавшего реагента за время t.

Размерность константы скорости (время$^{-1}$·конц$^{-1}$) зависит от единиц концентрации.

Время полупревращения в случае реакций второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{c_0 k} . \quad (3.16)$$

Для реакций второго порядка время полупревращения и константа скорости реакции обратно пропорциональны начальной концентрации исходного вещества.

3.5. Реакции третьего порядка

Реакции третьего порядка встречаются редко, к ним относится реакция окисления оксида азота до диоксида азота.

Для реакций третьего порядка кинетическое уравнение записывается в виде:

$$v = kc_1c_2c_3. \tag{3.17}$$

При одинаковых концентрациях реагентов ($c_1 = c_2 = c_3$) уравнение (3.17) приобретает вид

$$v = kc^3. \tag{3.18}$$

После интегрирования уравнения (3.18) получим

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt. \tag{3.19}$$

Кинетическая кривая для реакций третьего порядка представлена на рис. 3.5.

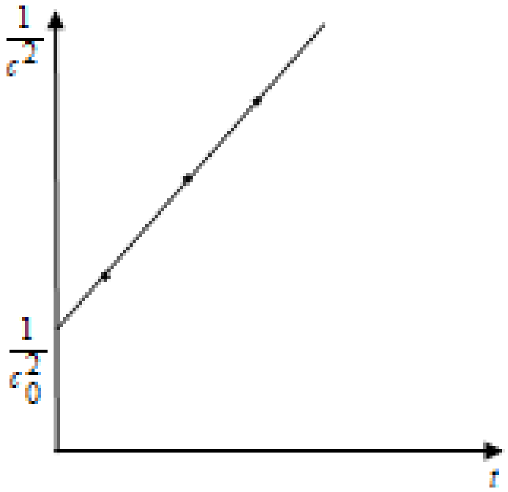

Рис. 3.5. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени процесса для реакций третьего порядка

Время полупревращения в реакциях третьего порядка равно

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2c_0^2 k}. \tag{3.20}$$

Время полупревращения и константа скорости реакций третьего порядка обратно пропорциональны квадрату начальной концентрации вещества. Полученные кинетические уравнения для реакций различного порядка устанавливают связь между параметрами, характеризующими течение химической реакции (k, c, t), когда известен порядок реакции. В табл. А.2 приложения представлены кинетические уравнения некоторых реакций. Если порядок реакции неизвестен, его определяют различными способами.

3.6. Реакции *n*-го порядка

Реакции *n*-го порядка могут быть описаны по схеме:

A + B + C … → продукты реакции

При одинаковых начальных концентрациях реагентов скорость реакции равна:

$$v = kc^{n}. \qquad (3.21)$$

После интегрирования получаем

$$k = \frac{1}{t(n-1)}\left(\frac{1}{c_t^{(n-1)}} - \frac{1}{c_0^{(n-1)}}\right). \qquad (3.22)$$

Время полупревращения для реакции *n*-го порядка рассчитывается по формуле

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{(n-1)} - 1)}{k(n-1)\cdot c_0^{(n-1)}}. \qquad (3.23)$$

3.7. Методы определения порядка химических реакций

Методы расчета порядка реакции делятся на дифференциальные и интегральные в зависимости от того, используют они интегральные или дифференциальные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентрации реагирующих веществ от времени.

К интегральным методам относятся метод подстановки, метод полупревращения, метод Оствальда-Нойеса.

Метод подстановки. Сущность этого метода состоит в том, что по экспериментальным значениям концентраций исходных веществ определяют константу скорости. Если при этом для различных моментов времени получаются близкие значения константы скорости, то рассмотренная реакция протекает по данному порядку, например, если константа скорости рассчитывалась по уравнению (3.9) и были получены близкие значения, то данная реакция является реакцией первого порядка. Если при использовании определенного уравнения получаются различные по величине значения k, то нужно применить уравнение для реакции другого порядка. Если отсутствуют близкие значения константы скорости, то реакция имеет дробный порядок и протекает по сложному механизму.

Графический метод. В этом случае экспериментальные значения концентрации реагирующих веществ наносятся на график, отражающий изменение концентрации в зависимости от времени. Для удобства подбираются такие оси координат, чтобы график представлял прямую линию. Если экспериментальные точки легли на прямую, то оси координат выбраны удачно и соответствуют порядку реакции.

Метод периода полупревращения. Период полупревращения для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации исходного вещества. Например, для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации; для реакций второго порядка величина периода полураспада обратно пропорциональна начальной концентрации и т. д. Следовательно, надо экспериментально установить, пропорционально какой степени начальной концентрации изменяется время полураспада. Графический вариант этого метода заключается в построении прямолинейной зависимости периода полураспада от c_0, $1/c_0$, $1/c_0^2$.

Метод Оствальда-Нойеса. Основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз. Частным случаем этого метода является определение порядка по зависимости периода полупревращения от концентрации:

$$n = \frac{\lg(\tau_{1/2}^{1} / \tau_{1/2}^{2})}{\lg(c_2 / c_1)} + 1, \qquad (3.24)$$

где $\tau^1_{1/2}$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации c_1, $\tau^1_{1/2}$ – период полураспада, соответствующий начальной концентрации c_2.

Метод Вант-Гоффа. К дифференцильным методам относится метод Вант-Гоффа. По этому методу порядок реакции находят алгебраически, либо графически, строя по экспериментальным данным кинетическую кривую. Метод Вант-Гоффа позволяет находить не только целые, но и дробные порядки.

Для определения порядка реакции сначала записывается выражение скорости химической реакции при двух различных концентрациях исходных веществ: $v_1 = kc_1^n$ и $v_2 = kc_2^n$, а затем находят их соотношение:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n \quad \text{и} \quad \lg\frac{v_1}{v_2} = n\lg\frac{c_1}{c_2}.$$

Следовательно,

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg c_1 - \lg c_2}. \tag{3.25}$$

Если эти концентрации отвечают началу реакции, то считается, что это истинный порядок реакции. Если c_1 и c_2 в ходе реакции соответствуют различным моментам времени, то получается «временной» порядок реакции, в результате влияния на скорость химической реакции образующихся продуктов.

Графический вариант метода Вант-Гоффа заключается в построении зависимости $(\lg v - \lg c)$. Порядок реакции определяют по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (tg α = n).

Достоинством дифференциальных методов является простота расчета, теоретически можно найти любое значение n. Однако необходимые экспериментальные данные «скорость-концентрация» труднее получить, чем значения «концентрация-время». Также при оценке тангенса угла наклона касательной в разных точках кинетической кривой и, следовательно, при оценке скорости вносится большая погрешность. Более точные результаты дают интегральные способы.

Для определения порядка реакции по каждому из веществ используется метод изолирования Оствальда (метод понижения порядка реакции).

Метод изоляции (метод избытка). Суть этого метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов изучают при большом избытке второго реагента. В этом случае концентрация второго реагента в течение реакции остается практически постоянной. Например, для реакции

$$a\text{A}+b\text{B} \rightarrow \text{продукты реакции}$$

а) при избытке вещества А наблюдается зависимость $v = kc_{\text{B}}^{b}$, так как при c_{A} = const, то $n = b$;

б) при избытке вещества В наблюдается зависимость $v = kc_{\text{A}}^{a}$, так как при c_{B} = const, то $n = a$.

Общий порядок реакции определяется суммированием найденных порядков, т. е. $n_{\text{общ}} = b + a$.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Определите среднюю скорость реакции взаимодействия водорода с йодом, если начальные концентрации водорода и йода составили соответственно 1,0 моль/дм^3 и 1,2 моль/дм^3, а спустя 30 мин концентрация водорода уменьшилась до 0,5 моль/дм^3.

Решение. Запишем уравнение реакции:

$$H_2 + I_2 = 2\ HI$$

Средняя скорость химической реакции равна изменению концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени и вычисляется по формуле (3.3).

Изменение концентрации водорода:

$$\Delta c = c_2(H_2) - c_1(H_2) = 0{,}5 - 1{,}0 = -\,0{,}5\ \text{моль/дм}^3.$$

Знак «минус» соответствует уменьшению концентрации реагентов в ходе реакции. Скорость – величина положительная, поэтому в формулу (3.3) вводится знак модуль.

Находим среднюю скорость реакции взаимодействия водорода с йодом:

$$\bar{v} = \left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right| = \frac{0{,}5}{30 \cdot 60} = 2{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{моль/(м}^3 \cdot \text{с)}.$$

Пример 3.2. При авариях на АЭС появляется радиоактивный изотоп йода ^{131}I. Рассчитайте время, за которое этот изотоп распадется на 99 %, если период полупревращения составляет 8 сут.

Решение. Реакция радиоактивного распада йода относится к реакциям первого порядка. Константа скорости этой реакции определяется по формуле (3.10):

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{8} = 8{,}6\ 10^{-2}\ \text{сут}^{-1}.$$

Время распада йода можно найти из кинетического уравнения с учетом того, что $c = 0{,}01c_0$ (распадается 99 % изотопа):

$$t = -\frac{\ln 0{,}01}{8{,}61 \cdot 10^{-2}} = 53{,}5\ \text{сут.}$$

Пример 3.3. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир при температуре 333 К прошло за 10 мин на 75,2 %. Вычислите константу скорости реакции.

Решение. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир – реакция первого порядка. Следовательно, для расчета константы реакции необходимо воспользоваться формулой (3.9):

$$k = \frac{2{,}3}{t}\lg\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2{,}3}{10}\lg\frac{100}{24{,}8} = 0{,}140\ \text{мин}^{-1}.$$

Пример 3.4. Для изучения реакции разложения щавелевой кислоты через определенные промежутки времени t отбирали пробы реакционной смеси. Затем реакционную смесь объемом 10 см^3 оттитровывали раствором перманганата калия. Результаты титрования представлены в табл. 3.1. Рассчитайте порядок реакции и константу скорости.

Таблица 3.1

Результаты титрования

t, мин	0	120	240	420	600	900	1440
c, моль/ м^3	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

Решение. Пусть реакция разложения щавелевой кислоты относится к реакциям первого порядка. Рассчитаем константу скорости по преобразованной формуле (3.9):

$$k = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{c_0}{c};$$

$$k_1 = \frac{2{,}3}{120} \lg \frac{11{,}45}{9{,}63} = 1{,}44 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{2{,}3}{240} \lg \frac{11{,}45}{8{,}11} = 1{,}44 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{2{,}3}{420} \lg \frac{11{,}45}{6{,}22} = 1{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{2{,}3}{600} \lg \frac{11{,}45}{4{,}79} = 1{,}45 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_5 = \frac{2{,}3}{900} \lg \frac{11{,}45}{2{,}97} = 1{,}50 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_6 = \frac{2{,}3}{1440} \lg \frac{11{,}45}{1{,}44} = 1{,}40 \cdot 10^{-3}\ \text{мин}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости равно $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$.

Пример 3.5. Пероксид водорода в водном растворе разлагается с выделением водорода. В одном из опытов получили следующие результаты (табл. 3.2). Определите порядок реакции.

Таблица 3.2

Экспериментальные данные

t, мин	10	30	∞
V, дм^3	3,3	8,1	15,6

Решение. Запишем уравнение реакции разложения пероксида водорода.

$$2H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2$$

Вероятно, эта реакция относится к реакциям первого или второго порядков.

Рассчитаем константу скорости по соответствующим кинетическим уравнениям (3.9) и (3.13).

Пусть реакция разложения пероксида водорода относится к реакциям второго порядка, так как в реакцию вступают два моля пероксида водорода. Тогда исходная концентрация пероксида водорода пропорциональна полному объему кислорода, выделившемуся к концу реакции, т. е. 15,6 дм^3. Уменьшение концентрации пероксида водорода за данный отрезок времени x пропорционально объему выделившегося за то же время кислорода. Подставив соответствующие значения объема и времени в кинетическое уравнение второго порядка, рассчитаем константу скорости:

$$k = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)};$$

$$k_1 = \frac{1}{10}\frac{3{,}3}{15{,}6\cdot 12{,}3} = 1{,}72\cdot 10^{-3};$$

$$k_2 = \frac{1}{30}\frac{8{,}1}{15{,}6\cdot 7{,}5} = 2{,}3\cdot 10^{-3}.$$

Вычисленные константы сильно отличаются друг от друга, следовательно, данная реакция не является реакцией второго порядка.

Рассчитаем константу скорости реакции разложения пероксида водорода по кинетическому уравнению, соответствующему реакции первого порядка (3.9):

$$k = \frac{2{,}3}{t}\lg\frac{a}{a-x};$$

$$k_3 = \frac{2{,}3}{10}\lg\frac{15{,}6}{12{,}3} = 2{,}37\cdot 10^{-2}\ \text{мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{2{,}3}{30}\lg\frac{15{,}6}{7{,}5} = 2{,}44\cdot 10^{-2}\ \text{мин}^{-1}.$$

В течение реакции величина k остается постоянной и ($k_{ср} = (k_3 + k_4)/2 =$ $= 2{,}41\cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, что доказывает первый порядок.

Пример 3.6. Определите порядок реакции и константу скорости реакции

$$C_8H_5O_2Na + I_2 = C_8H_5\,I_2O_2Na.$$

Кинетика этой реакции изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрованием раствором гипосульфита натрия. Были проведены два опыта и получены результаты (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Экспериментальные значения

Параметр	Опыт 1		Опыт 2	
t, мин	0,1	29	0,1	35
V, дм^3	24,96	8,32	21,00	7,00

Решение. Реакция протекала между эквивалентными количествами исходных веществ. К концу обоих опытов концентрация иода уменьшилась примерно в три раза. Порядок реакции можно определить по методу Оствальда-Нойеса (3.24):

$$n = \frac{\lg(\frac{34{,}5}{29})}{\lg\frac{24{,}96}{21}} + 1 = 2\,.$$

Таким образом, изучаемая реакция имеет второй порядок. Для вычисления константы скорости реакции необходимо преобразовать кинетическое уравнение (3.13):

$$k_1 = \frac{1}{t}\frac{x}{c_0 \cdot (c_0 - x)}\,,$$

где x – количество прореагировавшего реагента за время t.

$$k_1 = \frac{1}{29}\frac{16{,}64}{24{,}96 \cdot 8{,}32} = 2{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(дм}^3\text{·мин)};$$

$$k_2 = \frac{1}{34{,}5}\frac{14}{21{,}00 \cdot 7{,}00} = 2{,}76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(дм}^3\text{·мин)}.$$

Рассчитанные константы скорости также свидетельствуют о том, что рассматриваемая реакция имеет второй порядок.

3.8. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации

Скорость реакции сильно зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (273−373 К), увеличение температуры на 10 К вызывает, как правило, увеличение скорости реакции в 2–4 раза (правило Вант−Гоффа).

Для большинства реакций зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_{\text{A}}}{RT}}, \qquad (3.39)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_{A} – энергия активации, R – газовая постоянная (табл. А.1 приложения).

Энергия активации – это энергия, которую необходимо сообщить реагирующим молекулам, чтобы их столкновение привело к химическому взаимодействию.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения (3.39) следует:

$$E_{\text{A}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\frac{k_2}{k_1}. \qquad (3.40)$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение Аррениуса (3.39) записывают в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{A}}}{RT}. \qquad (3.41)$$

И представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k – 1/T$ (рис. 3.6).

Тангенс угла наклона полученной прямой равен отношению $-\frac{E_{\text{A}}}{R}$.

Предэкспоненциальный множитель рассчитывается по формуле:

$$\ln A = \ln k + \frac{E_{\text{A}}}{RT}. \qquad (3.42)$$

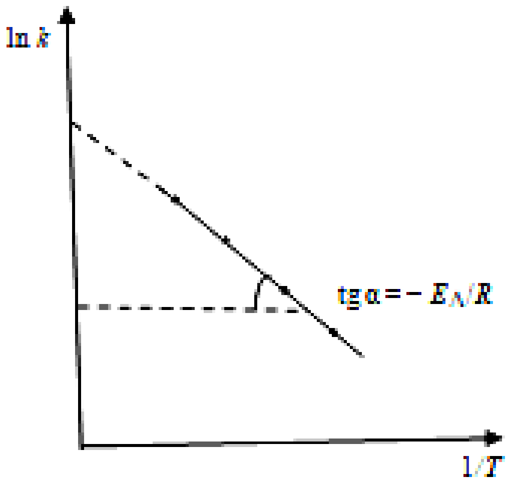

Рис. 3.6. Экспериментальное определение энергии активации

Для некоторых реакций предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. В этом случае определяют так называемую опытную энергию активации

$$E_{оп} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \qquad (3.43)$$

Если предэкпоненциальный множитель постоянен, то опытная энергия активации равна аррениусовской энергии активации: $E_{оп} = E_A$.

Для некоторых реакций опытные данные на графике $\ln k$ – $1/T$ располагаются на кривой линии, что указывает на отклонение температурной зависимости константы скорости реакции от уравнения Аррениуса. Криволинейность этого графика можно также интерпретировать как непостоянство энергии активации при разных температурах.

Примеры решения задач

Пример 3.10. Константа скорости распада пенициллина при 36 °С равна $6 \cdot 10^{-6}$ с$^{-1}$, а при 41 °С – $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент ракции.

Решение. Температурный коэффициент реакции рассчитывается по правилу Вант–Гоффа:

$$k_2 = k_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

отсюда

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-5}}{0{,}6 \cdot 10^{-5}} = 2; \qquad \gamma^{0{,}5} = 2; \qquad \gamma = 4.$$

Пример 3.11. Вычислите энергию активации, если константа скорости разложения оксида азота (V) при 308 К равна $8{,}76 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, а при 318 К – $2{,}99 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$.

Решение. Энергию активации можно вычислить по уравнению Аррениуса (3.25):

$$E_{\text{А}} = \frac{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 308 \cdot 318}{308 - 318} \cdot \lg \frac{8{,}76 \cdot 10^{-3}}{2{,}99 \cdot 10^{-2}} = 99{,}8 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3.12. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе температуры от −1,1 °С к температуре +2,2 °С. Оцените энергию активации этой реакции.

Решение. Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено увеличением константы скорости $k_2 = 2k_1$. Энергия активации рассчитывается по уравнению (3.25) при $T_1 = 272$ К $(T_1 = t + 273 \text{ К} = -1{,}1 + 273 = 272 \text{ К})$ и при температуре $T_2 = 275{,}2$ К:

$$E_{\text{А}} = \frac{8{,}31 \cdot 272 \cdot 275}{3{,}3} \cdot \ln 2 = 131 \text{ кДж/моль.}$$

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическим равновесием называется такое состояние системы (при фиксированных естественных переменных), при котором её характеристические функции будут минимальны.

Другое часто встречающееся в учебно-методической литературе определение химического равновесия: химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса

$$bB + dD \rightleftharpoons gG + rR\,, \tag{I}$$

при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Константа химического равновесия есть постоянная величина для химического процесса при заданных условиях протекания реакции (закон действующих масс).

Закон действующих масс для реакции, записанной в общем виде и протекающей в газовой фазе, при условиях, для которых применимы законы идеального газообразного состояния:

$$\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} = K_c\,, \tag{4.1}$$

где C_B^b, C_D^d, C_G^g, C_R^r – концентрации соответствующих веществ; K_c – константа равновесия.

Константу равновесия можно выразить и через равновесные парциальные давления системы:

$$\frac{P_G^g P_R^r}{P_B^b P_D^d} = K_p\,. \tag{4.2}$$

Константы равновесия K_P и K_c связаны между собой соотношением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}. \tag{4.3}$$

Изменение $\Delta_r G$ или $\Delta_r F$ в химической реакции при заданных парциальных давлениях или концентрациях можно рассчитать по уравнению изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа):

$$\Delta_r G = RT\left(\ln\frac{P_G^g\,P_R^r}{P_B^b\,P_D^d} - \ln K_p\right) = \Delta_r G^{\mathrm{o}} + RT\left(\ln\frac{P_G^g\,P_R^r}{P_B^b\,P_D^d}\right), \tag{4.4}$$

$$\Delta_r F = RT\left(\ln\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d} - \ln K_c\right) = \Delta_r F^{\mathrm{o}} + RT\left(\ln\frac{C_G^g C_R^r}{C_B^b C_D^d}\right). \tag{4.5}$$

По величине ΔG судят о направлении процесса (если она отрицательная, то самопроизвольно идёт прямая реакция; если положительная, то обратная). С помощью этой величины рассчитывают равновесный состав смеси при стандартных условиях.

Уравнение изотермы реакции используют также при пересчёте стандартных состояний в биохимических системах. В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают состояние с единичной активностью. Такой уровень отсчёта не подходит для ионов водорода в большинстве биологических систем. Поэтому в биологии обычно выбирают иные, *биохимические стандартные* состояния.

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

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_c = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \tag{4.6}$$

и изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_c = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2}. \tag{4.7}$$

Интегрируя уравнение (4.6) в предположении, что $\Delta_r H$ реакции не зависит от температуры, получим:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C, \tag{4.8}$$

где C – константа интегрирования.

Интегрируя уравнение (4.6) в пределах K_1, K_2 и T_1, T_2, получим:

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (4.9)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$ реакции.

Константа равновесия связана с $\Delta_r G$ химической реакции уравнением (4.10):

$$\Delta_r G = -RT\ln K_P. \qquad (4.10)$$

Согласно *принципу Ле Шателье,* если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молей газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Чистый IBr вводится в сосуд с постоянным объемом при 298 К до тех пор, пока его парциальное давление (прежде чем начнется реакция) достигнет 0,5 атм. После достижения равновесия в реакции

$$2IBr_{(т)} \rightleftharpoons I_{2(т)} + Br_{2(г)}$$

при 298 К парциальное давление брома будет равно 0,17 атм. Определите константу равновесия K_P.

Решение. Из уравнения реакции следует, что при равновесии давление станет равным $0{,}5 - 2x$, где $x = 0{,}17$ атм. Следовательно, равновесное давление IBr равно 0,16 атм.

$$K_P = \frac{P_{Br_2}}{P^2_{IBr}} = \frac{0{,}17}{0{,}16^2} = 6{,}64 \text{ атм} = 6{,}55\cdot10^{-5}\ \text{Па}^{-1}.$$

Пример 4.2. Для реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при 673 К константа равновесия K_c равна 0,507. Определите константу равновесия K_p.

Решение. Константу равновесия рассчитаем по формуле (3.3), $\Delta n = -2$.

$$K_p = 0{,}507(8{,}314\cdot 673)^{\,2} = 15{,}86\cdot 10^{6}.$$

Пример 4.3. Рассчитайте константу равновесия для реакции

$$CO_{\,(г)} + 2H_{2\,(г)} \rightleftharpoons CH_3OH_{\,(г)}$$

при 500 К, используя стандартные значения энергии Гиббса.

Решение. Изменение энергии Гиббса реакции рассчитываем по формуле (2.19). Стандартные значения энергии Гиббса выписаны из справочника [4] и приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Стандартные значения энергии Гиббса некоторых веществ

Вещество	$CO_{\,(г)}$	$H_{2\,(г)}$	$CH_3OH_{\,(г)}$
ΔG^0_{298}, кДж/моль	−155,4	0	−134,2

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta G^0_{298}(CH_3OH) - \Delta G^0_{298}(CO) - 2\Delta G^0_{298}(H_2) =$$
$$= -134{,}2 + 155{,}41 = 21{,}21 \text{ кДж}.$$

Константа реакции при температуре 500 К рассчитывается по формуле (4.10):

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8{,}31\cdot 500}\right) = 6{,}09\cdot 10^{-3}.$$

Пример 4.4. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ при 693 К равна 50. Определите, в каком направлении пойдет реакция при этой температуре, если исходная смесь имеет состав, представленный в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Состав исходной смеси

Вещество	Концентрация, моль/дм^3		
H_2	2,0	1,5	1,0
I_2	5,0	0,25	2,0
HI	10,0	5,0	10,0

Решение. Вычислим значение энергии Гиббса по уравнению Вант-Гоффа (4.6) и установим знак этой величины.

Для этого рассчитаем $\dfrac{C_{\mathrm{HI}}^2}{C_{\mathrm{H_2}} C_{\mathrm{I_2}}}$ и сопоставим эту величину с константой равновесия K_c.

1) $\dfrac{10^2}{2 \cdot 5} = 10 < 50$, $\Delta G < 0$, т. е. самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении возможно;

2) $\dfrac{5^2}{1{,}5 \cdot 0{,}25} = 66{,}7 > 50$, $\Delta G > 0$, т. е. самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно;

3) $\dfrac{10^2}{1 \cdot 2} = 50$, $\Delta G = 0$, т. е. система находится в состоянии равновесия.

Пример 4.5. Вычислите константу равновесия по методу Темкина-Шварцмана для реакции:

$$H_2O_{(г)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons HCOOH_{(г)},$$

протекающей при температуре 498 К в газовой фазе.

Решение. Необходимые для решения задачи данные возьмем из справочника [4] (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Теплоты образования, энтропия и теплоемкости веществ

Вещество	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/(моль·К)	$C_P^0 = f(T)$, Дж/(моль·К)			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
$H_2O_{(г)}$	−241,81	188,72	30,0	10,71	–	0,33
$CO_{(г)}$	−110,53	197,55	28,41	4,1	–	− 0,46
$HCOOH_{(г)}$	−378,8	248,77	19,4	112,8	− 47,5	–

$M_0 = 0{,}1133$; $M_1 = 0{,}0407 \cdot 10^3$; $M_2 = 0{,}014 \cdot 10^6$; $M_{-2} = 0{,}0916 \cdot 10^{-5}$.

Для реакции находим

$$\Delta_r H^0_{298} = -\ 26{,}46 \text{ кДж/моль};$$
$$\Delta_r S^0 = -137{,}5 \text{ Дж/(моль·К)};$$
$$\Delta a = -\ 39{,}01\ ;\ \Delta b = 97{,}99 \cdot 10^3;$$
$$\Delta c = -\ 47{,}5 \cdot 10^6;\ \Delta c' = 0{,}13 \cdot 10^5.$$

Рассчитаем ΔG и K_P по формулам (4.10, 4.11):

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \qquad (4.11)$$

$$\Delta G^0_T = -\ 26460 - 498 \cdot (-137{,}5) - 498 \cdot (-39{,}01 \cdot 0{,}1133 +$$
$$+\ 97{,}99 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}0407 \cdot 10^3 - 47{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}014 \cdot 10^6 + 0{,}13 \cdot 10^5 \cdot 0{,}0916 \cdot 10^{-5}) =$$
$$= 4255 \text{ Дж.}$$

$$\ln K_P = -\frac{4255}{8{,}31 \cdot 498} = -10{,}278$$

$$K_P = e^{-10{,}278} = 3{,}44 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 4.6. Константа химического равновесия реакции

$$2CH_{4\,(г)} \rightleftharpoons C_2H_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)}$$

при 1773 К равна 1,49. Определите константу химического равновесия этой реакции при 2273 К.

Решение. Вычислим тепловой эффект реакции по справочным данным [4] (табл. 4.4):

$$\Delta_r H^0_{298} = 226{,}75 - 2 \cdot (-74{,}85) = 376{,}45 \text{ кДж.}$$

Таблица 4.4

Теплоты образования веществ

Вещество	$C_2H_{2\,(г)}$	$H_{2(г)}$	$CH_{4\,(г)}$
ΔH^0_{298}, кДж/моль	226,75	0	− 74,85

Константу равновесия рассчитаем по формуле (3.9):

$$\ln K_P = \frac{376450(2273-1773)}{8{,}31\cdot 1773\cdot 2273} + \ln 1{,}49 = 6{,}02.$$

$$K_P = e^{6{,}02} = 409{,}5.$$

Пример 4.7. Для реакции

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

при 523 К и P = 1,8 $\cdot 10^5$ Па константа равновесия K_P = 1,8 $\cdot 10^5$ Па. Получите выражение для степени диссоциации PCl_5. Какая часть этого вещества продиссоциирует при указанных условиях?

Решение. В расчете будем исходить из 1 моля PCl_5, при диссоциации которого в равновесии будет находиться α молей PCl_3 и α молей Cl_2 и (l − α) молей PCl_5, где α – степень диссоциации (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Данные для расчета

Реакция	PCl_5 =	PCl_3 +	Cl_2
Число молей в начале реакции	1	0	0
Число молей в равновесной смеси	$1-\alpha$	α	α
Общее число молей при равновесии	$\sum n_i = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$		
Мольная доля при равновесии	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$
Равновесное парциальное давление	$\frac{1-\alpha\cdot P}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha\cdot P}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha\cdot P}{1+\alpha}$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.2):

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}\cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{\frac{\alpha\cdot P}{1+\alpha}\cdot\frac{\alpha\cdot P}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot P} = \frac{\alpha^2\cdot P}{1-\alpha^2},$$

откуда получим

$$\alpha^2 = \frac{K_P}{K_P + P} = \frac{1{,}8 \cdot 10^5}{3{,}6 \cdot 10^5} = 0{,}5 \text{ и } \alpha = 0{,}71,$$

т. е. при указанных условиях продиссоциировано 71 % хлорида фосфора (V).

Пример 4.8. Для реакции

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

при 718 К и 1 атм константа равновесия равна 45,7. Определить состав равновесной смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрическом соотношении.

Решение. Сведем все данные для расчета в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Данные для расчета

Реакция	H_2 +	I_2 =	$2HI$
Число молей в начале реакции	1	1	2
Число молей в равновесной смеси	$1-x$	$1-x$	$2x$
Общее число молей при равновесии	$\sum n_i = 1 - x + 1 - x + 2x = 2$		
Мольная доля при равновесии	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{1-x}{2}$	x
Равновесное парциальное давление	$\frac{1-x}{2} \cdot P$	$\frac{1-x}{2} \cdot P$	$x \cdot P$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.2):

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{x^2 \cdot P^2}{\frac{1-x}{2} \cdot P \cdot \frac{1-x}{2} \cdot P} = \frac{4x^2}{(x-1)^2} = 45{,}7,$$

откуда получим: $41{,}7x^2 - 91{,}4x + 45{,}7 = 0$.

Его решение являются два действительных корня, из которых смысл для данных условий имеет только один: x = 0,772. Следовательно, в равновесной смеси содержатся 77,2 % HI, 11,4 % H_2, 11,4 % I_2.

Пример 4.9. Как изменится величина константы равновесия реакции

$$H_2O_{(г)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons H_{2(г)} + CO_{2(г)}$$

при повышении температуры от 900 до 1100 К, если константа равновесия при 900 К равна 2,19? В какую сторону сместится равновесие при повышении температуры?

Решение. Для реакции вычислим тепловой эффект при 298 К, используя справочные данные о тепловых эффектах образования (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Теплоты образования веществ [4]

Вещество	$CO_{(г)}$	$H_2O_{(г)}$	$H_{2(г)}$	$CO_{2(г)}$
ΔH^0_{298}, кДж/моль	– 110,53	− 241,84	0	− 393,51

$$\Delta_r H^0_{298} = -393{,}51 - (241{,}83 - 110{,}53) = -41{,}16 \text{ кДж.}$$

Константу равновесия рассчитаем по формуле (4.9):

$$\ln K_{P,\,1000} = \ln 2{,}19 - \frac{41160 \cdot 200}{8{,}31 \cdot 900 \cdot 1100} = -0{,}216,$$

$$K_{P,\,1000} = \ln 0{,}805.$$

Равновесие реакции смещается в направлении эндотермической реакции, т. е. в сторону продуктов реакции.

5. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5.1. Особенности водных растворов электролитов

Электролиты – это вещества, которые в жидком растворе или расплаве при взаимодействии с растворителем подвергаются полной или частичной диссоциации (распаду) на ионы и проводят электрический ток.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на сильные и слабые.

К сильным электролитам относят электролиты, которые практически полностью диссоциируют на ионы. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично.

Доля диссоцированных молекул электролита называется степенью диссоциации, которая равна отношению числа молекул n, распавшихся на ионы, к общему числу молекул N:

$$\alpha = \frac{n}{N}. \tag{5.1}$$

По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0{,}3$), средней силы ($0{,}03 < \alpha < 0{,}3$) и слабые ($\alpha \leq 0{,}03$). К сильным электролитам относятся почти все соли (кроме $Pb(CH_3COO)_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$), большинство неорганических кислот и щелочей; к слабым – вода, NH_4OH, H_2S, все органические кислоты и т. д. Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HCN, H_3PO_4.

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.

Степень диссоциации α связана с константой диссоциации $K_д$ законом разведения *Оствальда* (1889 г.), который для бинарного растворителя записывается следующим образом:

$$K_д = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{V} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \tag{5.2}$$

где c – молярность электролита, $V = 1/c$ – разведение (или разбавление) раствора, т. е. объем, в котором содержится 1 моль электролита.

Выражение (5.2) позволяет определять константу диссоциации по величине степени диссоциации α при данной концентрации электролита c. Чем больше значение $K_Д$, тем выше степень диссоциации при данной концентрации.

Константа диссоциации зависит от температуры, поэтому сила электролита меняется с изменением температуры.

Для разбавленных растворов можно считать, что $(1 - \alpha) = 1$. Тогда получаем:

$$K_Д = \alpha^2 \cdot c; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_Д}{c}}\,. \tag{5.3}$$

Растворы сильных электролитов характеризуются высокой концентрацией ионов, находящиеся на небольшом расстоянии друг от друга и сильным межионным взаимодействием, поэтому не подчиняются закону Оствальда.

Уравнение (5.2) применимо для растворов бинарных электролитов, т. е. когда молекула соединения распадается на один катион и один анион.

При диссоциации число частиц в растворе электролита возрастает, так как наряду с молекулами растворенного вещества присутствуют ионы, поэтому растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами.

Число частиц в растворе учитывается при помощи изотонического коэффициента (i), который равен отношению числа частиц: ионов и молекул (Σn) в растворе к числу растворенных молекул $n_э$:

$$i = \frac{\sum n}{n_э}\,. \tag{5.4}$$

Изотонический коэффициент зависит от концентрации раствора и возрастает по мере ее уменьшения, стремясь к определенному для каждого электролита значению, соответствующему полной диссоциации молекул на ионы.

Все растворы электролитов обнаруживают отклонения от законов разбавленных растворов, касающихся давления насщенного пара, осмотического давления, температур кристаллизации и кипения. Для уточнения формул, относящихся к этим явлениям, Я. Вант-Гоффом был введен поправочный изотонический коэффициент i.

Закон Рауля для растворов электролитов записывается в виде:

$$\frac{p_{\text{B}}^{0} - p_{\text{B}}}{p_{\text{B}}^{0}} = i\, x_{\text{A}}, \tag{5.5}$$

где p_{B} и p_{B}^{0} – давление насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем соответственно, x_{A} – мольная доля растворенного вещества.

Осмотическое давление растворов электролитов в i раз больше осмотического давления неэлектролитов той же концентрации:

$$\pi = icRT, \tag{5.6}$$

где π – осмотическое давление, Па, c – молярная концентрация раствора электролита, моль/дм^3; R – газовая постоянная, равная 8,314Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; T – температура, К.

Для вычисления температур кристаллизации и кипения ипользуют формулы (5.7, 5.8):

$$\Delta T_{\text{з}} = iK_{\text{з}} \cdot m, \tag{5.7}$$

где $\Delta T_{\text{з}}$ – понижение температуры замерзания раствора электролита, К, m – моляльная концентрация раствора, моль/кг; $K_{\text{з}}$ – криоскопическая постоянная, К·кг/моль.

$$T_{\text{к}} = iK_{\text{э}} \cdot m, \tag{5.8}$$

где $\Delta T_{\text{к}}$ – повышение температуры кипения разбавленных растворов электролита, К; m – моляльная концентрация раствора, моль/кг; $K_{\text{э}}$ – эбулиоскопическая постоянная, К·кг/моль.

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита:

$$i = 1 + \alpha(m - 1), \tag{5.9}$$

где m – число ионов, на которые диссоциирует электролит.

Для бинарного электролита, т. е. распадающегося на два иона, уравнение (9) записывается в виде:

$$i = \alpha + 1.$$

Изотонический коэффициент определяют как отношение свойства разбавленного раствора электролита, найденного экспериментально, к рассчитанному значению этого свойства, например $i = \frac{\pi_{\text{эксп.}}}{\pi_{\text{расч.}}}$.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов в 1883 г. С. Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

1. Электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют.
2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом.
3. Силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы, т. е. растворы являются идеальными.

Теория Аррениуса позволила качественно и количественно описать явления, связанные с ионными равновесиями. Однако эта теория верна только для слабых электролитов с концентрацией растворов $\le$ 0,01 моль/дм^3. Также при изучении растворов сильных электролитов теория Аррениуса не учитывает ион-дипольного и ион-ионного взаимодействия. Ионы рассматривались как частицы идеального газа, не взаимодействующие между собой, что привело к нарушению количественнх соотношений теории Аррениуса. Например, константа диссоциации не остается постоянной величиной, а зависит от концентрации раствора.

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно учесть, используя для описания ионных равновесий вместо концентраций ионов их активности.

5.2. Ионные равновесия в растворах электролитов

Теория Аррениуса позволила рассмотреть не только равновесие реакции электролитической диссоциации, но и другие процессы, протекающие в растворах электролитов. Например:

1. Диссоциация воды. В воде и водных растворах происходит незначительная диссоциация воды, которую упрощенно можно записать в виде:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

и охарактеризовать константой равновесия ($K_д$), записанной на основе закона действующих масс:

$$K_д = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}},$$

где a_{H^+}, a_{OH^-}, a_{H_2O} – соответственно активности иона водорода, гидроксид-ионов и молекул воды.

Для слабоконцентрированных растворов активность воды остается постоянной, т. е. a_{H_2O} = const, поэтому выражение константы диссоциации записывается в виде:

$$K_в = a_{H^+}\, a_{OH^-} = 10^{-14},$$

где $K_в$ – ионное произведение воды.

Для выражения кислотности среды используют величину, называемую водородным показателем (pH) среды, которая равна отрицательному десятичному логарифму активности (концентрации) атомов водорода, выраженная в единицах молярности:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \sqrt{K_в}\,. \qquad (5.10)$$

Для нейтральной среды при температуре 298 К pH = 7; в кислой среде pH< 7, а в щелочной pH> 7.

2. Растворимость соединений. Растворы труднорастворимых соединений характеризуются динамическим равновесием двух противопопложных процессов: переход вещества из твердого состояния в раствор и кристаллизация его из раствора. Для характеристики растворимости труднорастворимых соединений используется величина, называемая произведением растворимости. Например, для реакции

$$\underset{\text{осадок}}{AB_2} \rightleftharpoons \underset{\text{раствор}}{A^{2+} + 2B^-}$$

константа равновесия записывается в виде:

$$K_{д} = \frac{a_{A^{2+}}\, a^2(B^-)^2}{a_{AB_2}}.$$

Концентрация (активность) твердой соли при постоянной температуре является постоянной величиной, поэтому выражение произведения растворимости записывается в виде:

$$L = a_{A^{2+}}\, a^2(B^-). \tag{5.11}$$

3. Гидролиз солей. Растворение солей слабых кислот и оснований в воде сопровождается реакциями гидролиза. При гидролизе соль взаимодействует с водой, при этом образуются молекулы слабого электролита (кислоты или основания). Рассмотрим три случая гидролиза солей.

1) если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то гидролиз протекает по аниону (A^-). Упрощенно реакцию гидролиза можно представить в виде:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$$

Константа гидролиза записывается в виде:

$$K_{г} = \frac{K_{в}}{K_{к}}, \tag{5.12}$$

где $K_{к}$ – константа диссоциации слабой кислоты;

2) если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролиз соли протекает по катиону (K^+):

$$K^+ + H_2O \rightleftharpoons KOH + H^+$$

Выражение константы гидролиза записывается в виде:

$$K_{г} = \frac{K_{в}}{K_{о}}, \tag{5.13}$$

где $K_{о}$ – константа диссоциации слабого основания;

3) гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием протекает по катиону и аниону. Константа гидролиза записывается в виде:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{о}}}. \tag{5.14}$$

Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых концентрация заменена активностью (a). Величина активности иона (катиона или аниона) связана с концентрацией соотношением:

$$a = \gamma \cdot c,$$

где γ – коэффициент активности, c – концентрация (молярная или моляльная) иона.

Величина коэффициента активности определяет отклонение растворов электролитов от законов идеальных растворов, которое обусловлено электростатическим взаимодействием и другими факторами. Для бесконечно разбавленных растворов коэффициент активности стремится к единице, уменьшаясь по мере повышения концентрации.

Поскольку ионы не разделены, то используют среднюю ионную моляльную концентрацию ($m_{\pm}$):

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}, \tag{5.15}$$

где $m_{+}^{\nu_{+}}$ и $m_{-}^{\nu_{-}}$ – моляльная концентрация катиона и аниона соответственно, ν_{+} и ν_{-} – количество катионов и анионов, присутствующих в растворе электролита; $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$.

Экспериментально определить активность иона невозможно ввиду сложного характера взаимодействия ионов. Поэтому при описании свойств растворов электролитов целесообразно использовать среднюю ионную активность ($a_{\pm}$) и средний коэффициент активности ($\gamma_{\pm}$), которые вычисляются как среднее геометрическое из свойств отдельных ионов:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}, \tag{5.16}$$

где a_{+} и a_{-} – молярная активность катионов и анионов, присутствующих в растворе электролита.

Аналогично определяют средний ионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}, \tag{5.17}$$

где γ_{+} и γ_{-} – средний коэффициент активности катионов и анионов, присутствующих в растворе электролита.

Средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора стремятся к единице, поскольку при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю, и раствор приобретает идеальные свойства.

Средний коэффициент активности разбавленного электролита можно оценить с помощью правила ионной силы раствора (I):

$$I = 0{,}5 \sum c_i z_i^2, \tag{5.18}$$

где c_i – молярная концентрация ионов, z_i – заряд иона.

Правило ионной силы гласит, что в разбавленных растворах средний коэффициент активности электролита зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы других ионов, находящихся в растворе. Это правило справедливо для растворов, имеющих концентрацию менее 0,01 моль/дм^3 и приближенно им можно воспользоваться для растворов с концентрацией 0,1 моль/дм^3.

При выборе стандартного состояния раствора также полагают, что коэффициенты активности равны единице. Так как при этом активность иона равна единице, то такое стандартное состояние не может быть реализовано на практике. Поэтому для описания растворов элекролитов за стандартное состояние выбирается гипотетический раствор, в котором активности всех ионов равны единице, и одновременно отсутствует ион-ионное взаимодействие.

5.3. Электростатическая теория сильных электролитов

В 1923 г. П. Дебаем и Г. Хюккелем была разработана электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов. Она позволила рассчитать средний коэффициент активности электролита, эквивалентную электрическую проводимость сильных электролитов, а также эта теория теоретически обосновала правило ионной силы.

В основе теории Дебая-Гюккеля лежат следующие положения:

1. Ионы электролита взаимодействуют друг с другом. Силы взаимодействия являются электростатическими и рассчитываются по законам электростатики.

2. Влияние растворителя на взаимодействие ионов учитывается путем введения величины, называемой диэлектрической проницаемостью растворителя.

3. Взаимодействие центрального иона с окружающими его ионами электролита в среднем равноценно его взаимодействию с воображаемой ионной атмосферой, обладающей непрерывным распределением электрического заряда.

4. Размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

Электростатическая теория сильных электролитов позволяет вычислить коэффициент активности отдельного иона и средний коэффициент активности. Для сильно разбавленного бинарного 1-1 зарядного электролита средний коэффициент активности рассчитывается на основе предельного закона Дебая и Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\, z_{+} z_{-} \sqrt{I}\,, \tag{5.19}$$

где $\gamma_{\pm}$ – средний коэффициент активности электролита, z_{+} и z_{-} – заряды катиона и аниона, A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для разбавленных водных растворов при температуре 298 К коэффициент A равен 0,509).

Теория Дебая-Гюккеля не объясняет ряд факторов из-за неточностей принятых допущений (силы взаимодействия носят не только электростатический характер; не учитывается молекулярная структура растворителя).

5.4. Электропроводность растворов электролитов

Способность растворов электролитов проводить электрический ток зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации, температуры и других факторов. Для количественной характеристики способности переносить электрический ток используется величина, называемая электрической проводимостью (электропроводность).

Электропроводность раствора – величина, обратная величине электрического сопротивления:

$$\chi = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \qquad (5.20)$$

где ρ – удельное сопротивление; S – площадь сечения проводника; l – длина проводника.

В системе СИ электропроводность имеет размерность сименс (См = Ом$^{-1}$).

Удельное сопротивление является величиной, обратной удельной электрической проводимости (κ) проводника сечением 1 см^2 и длиной 1 см. Таким образом:

$$\chi = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad . \qquad (5.21)$$

В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ или См·м$^{-1}$.

Из формулы (5.21) следует, что

$$\kappa = \frac{R \cdot S}{l}. \qquad (5.22)$$

При изучении электрической проводимости растворов целесообразно использовать величину – молярная электрическая проводимость.

Молярная электрическая проводимость раствора (λ) – электропроводность объема раствора электролита, содержащего 1 г/моль (1 г-экв/ дм^3) растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными элекродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью и молярной концентрацией раствора следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V, \qquad (5.23)$$

где c – молярная концентрация раствора, $V = 1/c$ – разведение раствора.

Поскольку в 1 см^3 содержится c/1000 моль электролита, то вместо (5.23) получаем выражение:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}. \qquad (5.24)$$

Для слабых электролитов изменение молярной электрической проводимости от концентрации раствора связано, в основном, со степенью диссоциации, для сильных электролитов – с межионным взаимодействием. В системе СИ молярную электропроводность измеряют в См·м^2·моль$^{-1}$.

Электрическая проводимость растворов зависит от концентрации, температуры и природы растворителя.

Зависимость величины удельной электропроводности от концентрации представлена на рис. 5.1.

С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала возрастает, так как увеличивается количество ионов в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько сильно, что приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности раствора. В растворах слабых электролитах скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что приводит также к уменьшению удельной электропроводности.

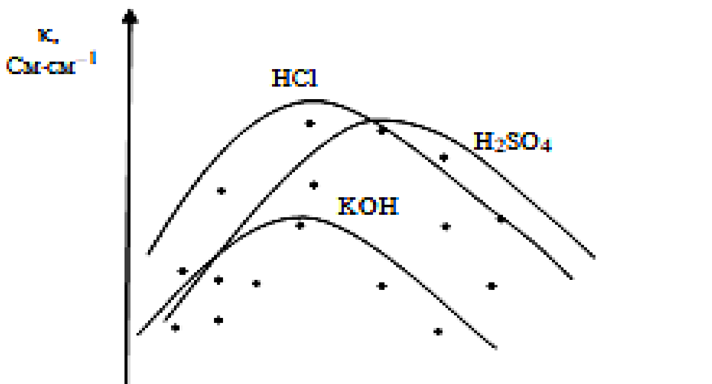

Рис. 5.1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для некоторых электролитов

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электропроводность примерно на 2−2,5 %. Для растворов сильных электролитов это объясняется понижением вязкости раствора и уменьшением гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов увеличением степени диссоциации.

Вязкость раствора электролита и предельная электропроводность связаны между собой уравнением Вальден-Писаржевского:

$$\lambda_0 \cdot \eta = \mathrm{const}, \qquad (5.25)$$

где η – вязкость растворителя.

Это уравнение справедливо для негидратированных крупных ионов, а для обычных оно применимо лишь в узком интервале температур.

Диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом степени диссоциации, что приводит к возрастанию электропроводности. Влияние вязкости и диэлектрической проницаемости раствора учтено в уравнении А.М. Шкодина:

$$\lambda_0 \cdot \eta^{\frac{1}{\varepsilon}} = \mathrm{const}, \qquad (5.26)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды.

С электрохимической точки зрения живой организм можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненного раствором электролитов.

Удельная электрическая проводимость клеток составляет приблизительно 10^{-3}–10^{-9} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, а межклеточной жидкости – 10^{-3} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$. По электрической проводимости биологические ткани и жидкости можно расположить в такой последовательности: кровь, лимфа, ликвор, желчь > мышечная ткань, серое вещество мозга > ткань легких, сердечная мышца, ткань печени > жировая ткань, костная ткань > роговой слой эпидермиса кожи. Изменение электрической проводимости тканей и клеток широко используют для диагностических целей. Патологические процессы, а также отмирание тканей приводят к изменению проницаемости клеточных мембран. Это, в свою очередь, приводит к тому, что уменьшается зависимость электрической проводимости от частоты тока, а при полной гибели клеток она вообще перестает зависеть от частоты тока.

5.5. Подвижность ионов. Числа переноса

В растворе ионы движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля беспорядочное движение ионов сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Направленность движения ионов можно создать при помощи электродов, опущенных в раствор электролита. Чем выше градиент потенциала, тем выше скорость движения иона в электрическом поле. Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля:

$$v_i = u_i E, \tag{5.27}$$

где v_i – скорость движения ионов, м·с$^{-1}$; u – абсолютная подвижность (иногда ее называют абсолютной скоростью) ионов, E – напряженность электрического поля, В·м$^{-1}$.

Под *подвижностью* иона λ_i, Ом$^{-1}$·м^2·кг-экв$^{-1}$, понимается произведение $u_i F$.

$$\lambda_i = u_i F, \tag{5.28}$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется *предельной подвижностью* иона и обозначается $\lambda_{0,i}$ (табл. П.2). Согласно закону Кольрауша (справедлив для сильных и слабых электролитов), м*олярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении*:

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-, \tag{5.29}$$

где λ_0 – молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении; λ_+ и λ_- – электрические проводимости катиона и аниона.

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от степени диссоциации электролита и от электростатического взаимодействия между ионами. С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается степень диссоциации, и увеличивается электростатическое взаимодействие между ионами, что приводит к уменьшению молярной электрической проводимости. В растворах слабых электролитов λ и λ_0 связаны со степенью диссоциации уравнением Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \tag{5.30}$$

Для сильных электролитов отношение этих величин отличается от единицы и называется коэффициентом электрической проводимости.

$$f_\lambda = \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}}. \qquad (5.31)$$

Учитывая полную диссоциацию сильного электролита, коэффициент электрической проводимости можно представить в виде:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \qquad (5.32)$$

Подставляя значение λ в уравнение (5.2), получаем еще одну формулировку закона разведения Оствальда:

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \qquad (5.33)$$

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого видов ионов в общую электропроводность раствора.

Величина, при помощи которой выражается доля электричества, переносимая данным ионом, называется числом переноса иона. Для бинарного электролита:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}\ , \qquad (5.34)$$

и

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}, \qquad (5.35)$$

$$t_+ + t_- = 1,$$

где t_+ и t_- – числа переноса катиона и аниона соответственно.

Различие в скоростях движения катионов и анионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не приводит к нарушению электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у анода и катода.

Числа переноса зависят от концентрации раствора. Для одной и той же соли в разных растворителях числа переноса различаются, что объясняется разной сольватацией катионов и анионов в разных растворителях.

Для определения чисел переноса используется ряд экспериментальных методов, например, метод Гитторфа и метод движущейся границы.

Числа переноса в *методе Гитторфа* определяются по изменению концентраций ионов в анодном и катодном пространствах электрохимической ячейки, при пропускании через раствор определенного количества электричества, используя источник постоянного тока.

В *методе движущейеся границы* числа переноса определяют по перемещению границы между двумя растворами при пропускании постоянного электрического тока.

Предельные подвижности катиона водорода и гидроксид-иона в водных растворах в несколько раз превышают предельные подвижности других ионов. Это явление объясняют особым эстафетным механизмом проводимости ионов H^+ (5.36) и OH^- (5.37).

$$H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+ \tag{5.36}$$

$$H_2O + OH^- \rightleftharpoons OH^- + H_2O \tag{5.37}$$

В кислой среде осуществляется перенос протона от иона гидроксония (H_3O^+) к соседней соответствующим образом ориентированной молекуле воды (5.36), а в щелочной среде происходит аналогичный перенос протона от молекулы воды к гидроксид-иону (5.37). Протон труднее отщепляется от молекулы воды, чем от иона гидрокония, поэтому подвижность гидроксид-иона меньше, чем подвижность катиона водорода.

Аномально высокой подвижностью ионы гидроксония и гидроксид-ионы обладают только в водных растворах или в растворителях, содержащих гидроксильные группы. В неводных растворителях подвижность этих ионов имеет тот же порядок, что и для других однозарядных ионов.

5.6. Электрическая проводимость растворов сильных электролитов

Поведение растворов сильных электролитов не подчиняется простым соотношениям, описывающим свойства слабых электролитов. Свойства слабых электролитов определяется равновесием диссоциации, а не взаимодействием ионов друг с другом. В растворах сильных электролитов электропроводность определяется электростатическим взаимодействием между ионами.

Теоретически описать электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов позволила *теория Дебая–Хюккеля–Онзагера.*

Изменение электропроводности сильных электролитов с изменением концентрации электролита значительно меньше, чем для слабых электролитов. Это вызвано торможением ионов во внешнем электрическом поле вследствие электростатического взаимодействия между ионами и их ионными атмосферами. Различают два типа торможения: электрофоретическое и релаксационное.

Электрофоретическое торможение вызывается тем, что под действием электрического поля центральный ион и окружающая его ионная атмосфера движутся в противоположные стороны. Таким образом, ион перемещается не в неподвижной среде, а в потоке ионов, движущихся ему навстречу. При движении ион смещается из центра своей ионной атмосферы, в результате чего нарушается ее симметрия, и плотность заряда позади иона оказывается больше, чем впереди него. В результате на центральный ион действует возвращающая сила, замедляющая его движение. Такая несимметричность ионной атмосферы приводит к возникновению релаксационного торможения.

Таким образом, торможение движения иона происходит за счет суммарного воздействия релаксационного и электрофоретического эффектов. Учет обоих эффектов приводит к *уравнению Дебая–Хюккеля–Онзагера:*

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{C}\,, \qquad (5.38)$$

где A и B – коэффициенты, описывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты и зависящие от температуры, вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя, а также от заряда ионов электролита.

Если к раствору электролита приложить постоянное электрическое поле высокой напряженности, то ионы в растворе начинают двигаться быстро, и ионная атмосфера не успевает сформироваться. В результате исчезают оба эффекта торможения (релаксационный и электрофоретический), а электропроводность раствора стремится к предельному значению λ_0. Это явление называется *эффектом Вина.* В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее, что объясняется увеличением степени диссоциации слабого электролита под действием электрического поля.

Под действием переменного электрического поля достаточно высокой частоты ион не успевает переместиться на заметное расстояние от центра своей ионной атмосферы, и ее симметрия сохраняется. В результате релаксационный эффект исчезает, что приводит к возрастанию электропроводности раствора. Электрофоретический эффект сохраняется из-за наличия ионной атмосферы. Это явление называется *эффектом Дебая-Фалькенхагена.*

Примеры решения задач

Пример 5.1. Для 0,01 н раствора KCl удельное сопротивление ρ = 709,22 Ом$^{-1}$·см. Вычислите удельную χ и эквивалентную электрические проводимости.

Решение. Удельная электрическая проводимость вычисляется по уравнению (5.20):

$$\chi = \frac{1}{709{,}22} = 1{,}41 \cdot 10^{-3}\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0{,}141\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Эквивалентная электрическая проводимость, согласно (5.23), выражается уравнением

$$\lambda = \frac{0{,}141 \cdot 10^{-3}}{0{,}01} = 0{,}0141\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{м}^{2}.$$

Пример 5.2. Вычислите эквивалентную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении при 298 K, если электрические проводимости HCl, $NaCOOCH_3$, NaCl равны: 0,0426; 0,0091; 0,0126 Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2 соответственно.

Решение. Для решения задачи необходимо составить систему уравнений (5.29):

$$\lambda_{0,\,HCl} = \lambda_{0,\,H^+} + \lambda_{0,\,Cl^-} = 0{,}0426, \qquad (1)$$

$$\lambda_{0,\,CH_3COONa} = \lambda_{0,\,Na^+} + \lambda_{0,\,CH_3COO^-} = 0{,}0091, \qquad (2)$$

$$\lambda_{0,\,NaCl} = \lambda_{0,\,Na^+} + \lambda_{0,\,Cl^-} = 0{,}0126. \qquad (3)$$

Далее суммируются уравнения (1) и (2), а затем из полученного выражения вычитается уравнение (3):

$$\lambda_{0,\,HCl} + \lambda_{0,\,CH_3COONa} - \lambda_{0,\,NaCl} = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-} =$$
$$= \lambda_{0,\,CH_3COOH} = 0{,}0426 + 0{,}0091 - 0{,}0126 = 0{,}0391\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2.$$

Пример 5.3. Для бесконечно разбавленного раствора NH_4Cl при 298 K число переноса катиона $t_+ = 0{,}491$. Вычислите электролитическую подвижность и абсолютную скорость аниона Cl^-; $\lambda_{0,\,NH_4Cl} = 0{,}0150$ Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2.

Решение. Согласно уравнению (5.35):

$$\lambda_- = \lambda_0\,(1 - t_+) = 0{,}0151\,(1 - 0{,}491) = 0{,}00763\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2.$$

Абсолютная скорость υ_-^0 рассчитывается по уравнению:

$$\upsilon_-^0 = \frac{\lambda_-}{F} = \frac{0{,}00763}{9{,}65\cdot 10^4} = 7{,}91\cdot 10^{-8}\ \text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В}).$$

Пример 5.4. Для 0,1 М раствора $Cr_2(SO_4)_3$ вычислите среднюю ионную моляльность, активность, общую активность электролита и активности ионов SO_4^{2-} и Cr^{3+} при 298 K.

Решение. Средняя ионная моляльность вычисляется по уравнению (5.15):

$$m_{\pm} = (2^2\cdot 3^3)^{1/5}\cdot 0{,}1 = 0{,}255.$$

Используя уравнение (5.17) и справочные данные [4, 12], т. е. $\gamma_{\pm} = 0{,}0458$, можно рассчитать среднюю ионную активность: $a_{\pm} = 0{,}255 \cdot 0{,}458 = 0{,}0177$.

Общую активность электролита a вычисляют по уравнению (5.16):

$$a = (0{,}0177)^{5} = 2{,}17 \cdot 10^{10}.$$

Ионные моляльности $m_{Cr^{3+}}$ и $m_{SO_4^{2-}}$ рассчитываются по уравнению (5.15):

$$m_{Cr^{3+}} = 0{,}1 \cdot 3 = 0{,}3;\ m_{SO_4^{2-}} = 0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2.$$

Для вычисления активности аниона и катиона применяется уравнение (5.16):

$$a_{Cr^{3+}} = 0{,}3 \cdot 0{,}0458 = 0{,}0137;\ a_{SO_4^{2-}} = 0{,}2 \cdot 0{,}0458 = 0{,}0092.$$

Пример 5.5. Определите ионную силу раствора I, содержащего 0,001 моль H_2SO_4 и 0,002 моль $MgSO_4$ на 1000 г воды при 298 K.

Решение. По уравнению (5.18) рассчитывается значение ионной силы раствора:

$$I = 1/2(m_{H^+} \cdot z^2_{H^+} + m_{SO_4^{2-}} \cdot z^2_{SO_4^{2-}} + m_{Mg^{2+}} \cdot z^2_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}} \cdot z^2_{SO_4^{2-}})$$

Моляльная концентрация ионов рассчитывается по уравнению:

$$C_m = n_{(в)} / m_{(р\text{-}ля)} = m_{(в)} / (M_{(в)} \cdot m_{(р\text{-}ля)}),$$

где C_m – моляльная концентрация, моль/кг, $n_{(в)}$ – число молей растворенного вещества, $m_{(в)}$ – масса растворенного вещества, $m_{(р\text{-}ля)}$ – масса растворителя, кг.

Подставив значение моляльности в уравнение (5.18), вычислим ионную силу:

$$I = ½ (2 \cdot 0{,}001 \cdot 1^2 + 0{,}001 \cdot 2^2 + 0{,}002 \cdot 2^2 + 0{,}002 \cdot 2^2) = 0{,}011.$$

Пример 5.6. Вычислите средние ионные коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ для 0,01 и 0,001 М растворов NaCl.

Решение. Для решения задачи необходимо вычислить значение ионной силы вышеприведенных растворов по уравнению (5.18):

$$I = \frac{1}{2}\,(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}01;$$
$$I = \frac{1}{2}\,(0{,}001 \cdot 1^2 + 0{,}001 \cdot 1^2) = 0{,}001.$$

Средние ионные коэффициенты активности рассчитываются по уравнению (5.19):

$$\lg_{\gamma\pm} = -\,0{,}509\sqrt{0{,}01} = -\,0{,}0509;\ \gamma\pm = 0{,}888;$$
$$\lg_{\gamma\pm} = -\,0{,}509\sqrt{0{,}001} = -\,0{,}016;\ \gamma\pm = 0{,}963.$$

Пример 5.7. Вычислите степень диссоциации воды при 298 *K*, используя справочные данные.

Решение. Из справочника [4, 12] необходимо выписать значение удельной электрической проводимости воды, а также эквивалентные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- при бесконечном разведении:

$$\kappa = 6{,}33 \cdot 10^{-8}\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$
$$\lambda_{H^+} = 394{,}8\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2;$$
$$\lambda_{OH^-} = 198\ \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Плотность воды при 298 K равна 0,997 [4]. Концентрация воды определяется по формуле:

$$c_{H_2O} = \frac{\rho \cdot 1000}{M},$$

где ρ – плотность воды, *M* – молярная масса воды.

$$c_{H_2O} = \frac{0{,}997}{18} = 55{,}39\ \text{моль/дм}^3.$$

Степень диссоциации воды определяем по уравнению:

$$a = \frac{\kappa}{c(\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})} = \frac{6{,}33 \cdot 10^{-8}}{55{,}39 \cdot 10^{-3}\,(349.8 + 198{,}3)} = 2{,}09 \cdot 10^{-9}.$$

Пример 5.8. Вычислите степень диссоциации и pH раствора CH_3COOH с концентрацией $1{,}6{\cdot}10^{-4}$ М при 298 К, если константа диссоциации CH_3COOH $K_c = 1{,}75{\cdot}10^{-5}$.

Решение. Степень диссоциации CH_3COOH рассчитаем по уравнению (5.2):

$$1{,}75 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2\, 1{,}6 \cdot 10^{-4}}{1 - \alpha}.$$

Решая квадратное уравнение, получаем $\alpha = 0{,}28$. Концентрация иона водорода вычисляется по уравнению:

$$[H^+] = c\alpha;$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, c – концентрация кислоты, α – степень диссоциации электролита. Таким образом,

$$[H^+]= 1{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}28 = 4{,}48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/ дм}^3,$$

Откуда по формуле (5.10):

$$pH = -\lg(4{,}48 \cdot 10^{-5}) = 4{,}34.$$

Пример 5.9. Константа диссоциации гидроксида аммония при 298 К равна $1{,}77{\cdot}10^{-5}$. Вычислите концентрацию ионов OH^- и H^+, а также pH раствора NH_4OH, имеющего концентрацию 0,1 М.

Решение. Концентрация ионов OH^- рассчитывается по уравнению:

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha c = \sqrt{K_c c} = \sqrt{1{,}77 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрация ионов водорода вычисляется из ионного произведения воды:

$$K_в = a_{H^+}\, a_{OH^-} = 10^{-14}.$$

Принимаем, что активности ионов H^+ и OH^- равны их концентрациям:

$$a_{H^+} = c_{H^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}33 \cdot 10^{-3}} = 0{,}76 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем pH:

$$\text{pH} = -\lg c_{H^+} = -\lg 7{,}6 \cdot 10^{-10} = 11{,}12.$$

Пример 5.10. Раствор 0,135 М пропионовой кислоты имеет удельную электропроводность – $4{,}79 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$. Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты, pH раствора.

Решение. Молярная электропроводность рассчитывается по уравнению (5.23):

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4{,}79 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{0{,}135 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} = 3{,}55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для вычисления значения константы диссоциации по формуле (5.2), необходимо рассчитать значение степени диссоциации, используя формулу (5.30). Значения предельных подвижностей для ионов H^+ и $C_2H_5COO^-$ приведены в справочниках [4, 12]. Предельные подвижности H^+ и $C_2H_5COO^-$ равны 349,8 См·см^2·моль$^{-1}$ и 37,2 См·см^2·моль$^{-1}$ соответственно.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{3{,}55}{387} = 9 \cdot 10^{-3}.$$

Константа диссоциации равна:

$$K_д = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}135}{1 - 9 \cdot 10^{-3}} = 1{,}15 \cdot 10^{-5} \text{моль/дм}^3.$$

Водородный показатель среды рассчитывается по формуле (5.10).

Концентрация ионов водорода вычисляется следующим образом:

$$[H^+] = \alpha \cdot c = 9 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-1} = 1{,}24 \cdot 10^{-3}\ \text{моль/дм}^3.$$

Найденное значение концентрации ионов водорода, подставляем в формулу (5.10):

$$\mathrm{pH} = -\lg[H^+] = 2{,}91.$$

Пример 5.11. Вычислите произведение растворимости $Ca(OH)_2$ при 298 К. Растворимость гидроксида кальция 0,155 г/100 г воды.

Решение. Содержание вещества в насыщенном растворе количественно характеризует растворимость этого вещества. *Растворимость вещества* выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды.

Константа, отвечающая равновесию твердого малорастворимого сильного электролита и его ионов в насыщенном растворе, называется произведением растворимости (L). Для расчета произведения растворимости гидроксида кальция необходимы значения средних ионных коэффициентов активностей $\gamma_\pm$, которые рассчитываются по уравнению (5.19).

Вычислим значение ионной силы раствора по уравнению (5.18):

$$I = \tfrac{1}{2}\,(0{,}0209 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}0209 \cdot 1) = 6{,}27 \cdot 10^{-2}.$$

Подставляем полученную величину в уравнение (5.19), получаем:

$$\lg \gamma_\pm = -\,0{,}509 \cdot 1 \cdot 2\,\sqrt{6{,}27 \cdot 10^{-2}} = -\,0{,}255;$$

$$\gamma_\pm = 0{,}556.$$

Моляльность насыщенного раствора гидроксида кальция равна:

$$m = \frac{0{,}155 \cdot 10}{M} = \frac{1{,}55}{74{,}1} = 0{,}0209\ \text{моль} / 1000\ \text{см}^3$$

Произведение растворимости для гидроксида кальция записывается в виде:

$$L_{Ca(OH)_2} = a_{Ca^{2+}} \cdot (2a_{OH^-})^2 = m_{Ca^{2+}}\ \gamma \pm (2m_{OH^-}\ \gamma\pm)^2 = 4m^2\ \gamma_\pm^3 =$$
$$= 4 \cdot (0{,}0209)^3 \cdot 0{,}556^3 = 6{,}28 \cdot 10^{-6}.$$

Пример 5.12. Растворимость хлорида серебра в воде при 298 К равна $1{,}31 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м^3. Вычислить растворимость хлорида серебра в растворе KCl, если моляльная концентрация AgCl равна 0,1 моль/кг.

Решение. Произведение растворимости хлорида серебра рассчитывается по уравнению:

$$L_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

Для разбавленного раствора $a_{ион} \approx m_{ион} \approx c_{ион}$, где m – моляльная концентрация раствора, c – молярная концентрация раствора.

$$L_{AgCl} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}31 \cdot 10^{-5} = 1{,}73 \cdot 10^{-10}.$$

Из справочника [4, 12] находим значение $\gamma\pm$ для хлорида калия – 0,769. Оба электролита − хлорид серебра и хлорид калия, полностью диссоциированы в водном растворе, поэтому активность хлорид-ионов зависит только от концентрации хлорида калия, так как концентрация хлорида серебра мала. Активность хлорид-ионов вычисляется из уравнения:

$$a_{Cl^-} = 0{,}769 \cdot 0{,}1 = 7{,}69 \cdot 10^{-2},$$

$$m_{AgCl} = c_{AgCl} = m_{Ag^+} = a_{Ag^+} = \frac{L}{a_{Cl^-}} = \frac{1{,}73 \cdot 10^{-10}}{7{,}69 \cdot 10^{-2}} = 2{,}25 \cdot 10^{-9}\ \text{кмоль/м}^3$$

Пример 5.13. Вычислите ионное произведение воды при 298 К, используя данные таблицы стандартных термодинамических величин для ионов в водных растворах электролитов $\Delta G^0_{H_2O}$ = – 237,25 кДж/моль.

Решение. Для реакции диссоциации воды H_2O (ж) $\leftrightarrow$ H^+ + OH^- константа равновесия выражается через активности:

$$K_a = \frac{a_{H^+}\ a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{K_в}{a_{H_2O}}.$$

Так как концентрация ионов H^+ и OH^- в воде мала, то $a_{H_2O} = 1$ и $K_в = K_a$. Константу диссоциации находим по уравнениям:

$$\Delta G^0_{дисс} = -RT \ln K_a; \ \Delta G^0_{дисс} = \Delta G^0_{H^+} + \Delta G^0_{OH^-} - \Delta G^0_{H_2O}.$$

Из справочника [4, 12] находим значения $\Delta G^0_{H^+} = 0$; $\Delta G^0_{OH^-} = -157{,}30$ кДж/моль, $\Delta G^0_{H_2O} = -237{,}25$ кДж/моль.

$$\Delta G^0_{дисс} = -157{,}30 - (-237{,}25) = 79{,}950 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg K_a = -79{,}95 \cdot 10^3/2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 = -14{,}023;$$

$$K_a = K_\omega = 0{,}95 \cdot 10^{-14}.$$

Пример 5.14. Вычислите произведение растворимости L для Ag_2CO_3. Для расчета используйте значение стандартных термодинамических свойств неорганических веществ, приведенных в справочнике [4].

Решение. Произведение растворимости для карбоната серебра вычисляется по уравнению: $L = a_{Ag_2CO_3} = a^2_{Ag^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}$.

Согласно условию гетерогенного равновесия:

$$\Delta \bar{G}_{Ag_2CO_3\,(нас.р-р)} = \Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(т)}; \quad (1)$$

$$\Delta \bar{G}_{Ag_2CO_3\,(нас.р-р)} = \Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(р\text{-}р),\,\infty.} + RT \ln a_{Ag_2CO_3}; \quad (2)$$

$$\Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(р\text{-}р),\,\infty.} = 2\Delta G^0_{Ag^+} + \Delta G^0_{CO_3^{2-}}; \quad (3)$$

Из справочника [4, 12] находим значение

$$\Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(т)} = -437{,}79 \text{ кДж/моль}, \ \Delta G^0_{Ag^+} = 77{,}21 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta G^0_{CO_3^{2-}}$ = – 528,48 кДж/моль и подставим их в уравнения (1)–(3):

$$-437{,}79 = 2 \cdot 77{,}21 - 528{,}48 + 2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298 \lg L,$$

$$\lg L = \frac{-63{,}73 \cdot 10^3}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = -11{,}16;$$

$$L = 6{,}92 \cdot 10^{-12}\ (\text{моль/дм}^3)^3.$$

Пример 5.15. Вычислите константу и степень гидролиза 0,1 М раствора карбоната натрия при T = 298 K, если вторая константа диссоциации угольной кислоты $K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$, $K_в = 1{,}27 \cdot 10^{-14}$.

Решение. Гидролиз Na_2CO_3 протекает по двум ступеням:

I. $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$

Для этого процесса константа гидролиза имеет вид:

$$K_г = \frac{a_{HCO_3^-}\, a_{OH^-}}{a_{CO_3^{2-}}} = \frac{a_{HCO_3^-}\, a_{OH^-}\, a_{H^+}}{a_{CO_3^{2-}}\, a_{H^+}} = \frac{K_в}{K_2},$$

II. $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$

Для этой стадии константа гидролиза записывается следующим образом:

$$K_г = \frac{1{,}27 \cdot 10^{-14}}{5{,}61 \cdot 10^{-11}} = 2{,}265 \cdot 10^{-4}.$$

Степень гидролиза можно рассчитать из соотношения:

$$h = \sqrt{\frac{K_в}{K_{д,\,кисл.} \cdot c_{соли}}} \cdot 100\,\% = \sqrt{\frac{1{,}27 \cdot 10^{-14}}{5{,}61 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}1}} \cdot 100\,\% = 4{,}76\,\%.$$

6. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

6.1. Гальванический элемент

Гальванический элемент – это устройство, в котором происходит самопроизвольный переход химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию. Он состоит из двух металлических электродов, погруженных в растворы электролитов (солей). Электролиты сообщаются друг с другом через пористую перегородку.

Концентрационный гальванический элемент – это элемент, в котором оба электрода изготовлены из одного металла, погруженных в растворы одного и того же электролита с различной концентрацией. На электроде, опущенном в раствор соли с меньшей концентрацией потенциал-определяющих ионов, возникает более отрицательный потенциал, и этот электрод будет анодом. На электроде, опущенном в раствор с большей концентрацией соли, возникает более положительный потенциал; этот электрод будет катодом.

Электрод – это система, состоящая из проводника I рода (металл, полупроводник), контактирующего с проводником II рода (раствор, расплав, твердый электролит).

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют *анодом*, а электрод, на котором протекает процесс восстановления, называют *катодом*.

Работа гальванического элемента количественно определяется электродвижущейся силой (ЭДС) и зависит от потенциалов, возникающих на границе раздела фаз: контактных, электродных и диффузионных.

Контактные потенциалы появляются на границе соприкосновения двух тел, в результате перехода свободных электронов из одного тела в другое.

Электродные потенциалы ($E_{\mathrm{M}^{n+}}$) возникают на границе металла с раствором электролита.

Стандартным электродным потенциалом ($E_{\mathrm{M}^{n+}/\mathrm{M}^0}$, В) называют скачок потенциала на границе раздела металл – раствор его соли при стандартных условиях: T = 25 ºС (298 К), концентрации потенциал-определяющих ионов – 1 моль/дм^3, P = 101,3 кПа. Значения стандартных электродных потенциалов приведены в табл. А.4 приложения.

При погружении металла в раствор электролита, ионы на поверхности кристаллической решетки металла взаимодействуют с полярными молекулами растворителя, при этом образуется сольватная оболочка (если растворителем была вода, то образуется гидратная оболочка). Связь сольватированного (гидратированного) иона с ионами кристаллической решетки ослабевает, и он переходит в раствор, при этом поверхность металла обогащается электронами и заряжается отрицательно. Раствор у поверхности металла приобретает электрический заряд, противоположный по знаку заряда самого металла, и образуется двойной электрический слой (ДЭС) (рис. 6.1).

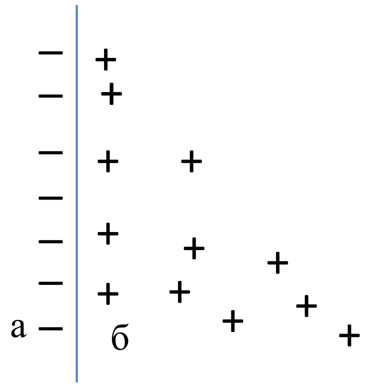

Рис. 6.1. Образование двойного электрического слоя в результате перехода катиона из металла в раствор

Внутренняя обкладка ДЭС (а) определяется зарядом металла, а внешняя обкладка (б) – примыкающими к поврхности металла ионами раствора, которые образуют адсорбционный слой (плотный или слой Гельмгольца) и диффузный слой (слой Гуи), концентрация ионов в котором постепенно убывает по мере удаления от поверхности металла.

Электродные потенциалы на границе металл-раствор может возникнуть за счет адсорбции различных частицна поверхности раздела фаз.

Диффузный потенциал возникает на границе соприкосновения разных электролитов или двух растворов, содержащих один и тот же электролит, но различной концентрации, вследствие диффузии. Диффузионный потенциал невелик и его измерение весьма затруднено.

Зависимость величины электродного потенциала металлического электрода от активной концентрации потенциалопределяющих ионов при $T = 298$ К выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{(\mathrm{M}^{n+}/\mathrm{M})} = E^0_{(\mathrm{M}^{n+}/\mathrm{M})} + \frac{RT}{nF}\ln a_{\mathrm{M}^{n+}}, \tag{6.1}$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал (В); R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж·К $^{-1}$·моль $^{-1}$, F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл·моль$^{-1}$, n – число электронов, участвующих в электродной реакции; $a_{M^{n+}}$ – активная концентрация потенциалопределяющих ионов, моль/дм^3.

После подстановки в уравнение Нернста значений R, T, F при температуре 25 ºС (298 К) уравнение (6.1) приобретает вид:

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^0_{(M^{n+}/M)} + \frac{0{,}059}{n}\lg a_{M^{n+}}. \qquad (6.2)$$

Если расположить металлы в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов (табл. А.1 приложения), то получится ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов), измеренных по отношению к стандартному водородному электроду. Чем меньше алгебраическое значение E^0, тем сильнее выражены восстановительные свойства соответствующей электрохимической системы, а чем больше значение E^0, тем более сильными окислительными свойствами характеризуется система.

ЭДС является количественной характеристикой эффективности работы гальванического элемента (показывает насколько полно осуществляется процесс перехода химической энергии в электрическую) и определяется как разность потенциалов катода ($E_к$) и анода ($E_а$), возникающая на границе раздела фаз в разомкнутой цепи элемента, если пренебречь значением диффузионного потенциала (устраняется с помощью солевого мостика) и незначительным значением контактного потенциала:

$$E = E_к - E_а. \qquad (6.3)$$

Величину электродвижущей силы принято считать всегда положительной.

ЭДС гальванического элемента связана со значением энергии Гиббса следующим соотношением:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}, \qquad (6.4)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в электродной реакции.

Исследование ЭДС элемента позволяет найти термодинамические характеристики реакции, протекающей в гальваническом элементе. Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, можно определить температурный коэффициент ЭДС ($-\frac{dE}{dT}$ или $\frac{\Delta E}{\Delta T}$), зная который, можно рассчитать изменение энтропии и изменение энтальпии реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{6.5}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \tag{6.6}$$

Если температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента положителен, то значение энтальпии больше нуля ($\Delta H > 0$). Гальванический элемент будет работать с поглощением теплоты, а процесс будет эндотермическим. Если температурный коэффициент будет отрицательным, то гальванический элемент работает с выделением теплоты в окружающую среду, при этом осуществляется экзотермический процесс.

Зная значение стандартной ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right). \tag{6.7}$$

6.2. Поляризация

В процессе работы любого гальванического элемента потенциалы электродов изменяются.

Изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока называется *поляризацией*:

$$\Delta E_п = E_i - E_р,$$

где $\Delta E_п$ – поляризация, E_i – потенциал электрода при прохождении тока, $E_р$ – равновесный потенциал.

Термин «поляризация» употребляется не только для обозначения величины изменения потенциала, но и самого явления изменения потенциала при прохождении тока. Так как поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают катодную и анодную поляризацию. Измерение потенциала при прохождении тока также называют «*перенапряжением*». Этот термин употребляют тогда, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному выделению водорода (водородное перенапряжение).

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Значение тока используется для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Электроды имеют разную площадь, поэтому при одном и том же потенциале могут быть разные токи и скорость реакции обычно относят к единице площади поверхности.

Под плотностью тока (i) понимают отношение тока I к площади электрода S:

$$i = I/S.$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют *поляризационной кривой* (рис. 6.2).

Величина поляризации электрода определяется по разности между потенциалом при прохождении тока и равновесным потенциалом. Для первого электрода поляризация равна ΔE_1 а для второго – ΔE_2 .

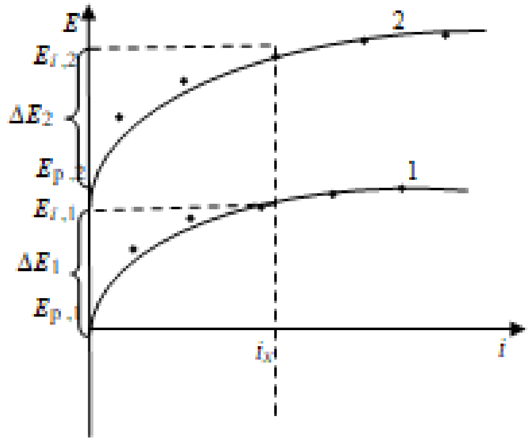

Рис. 6.2. Поляризационные кривые для двух электродов (1, 2)

Из анализа кривых следует, что при одной и той же плотности тока поляризация второго электрода больше, чем первого. Для получения большего тока необходимо большее отклонение потенциала от равновесного значения. Скорость электрохимической реакции может быть увеличена повышением поляризации. Чем больше плотность тока, тем выше поляризация одного и того электрода.

Любой электродный процесс представляет собой сложный гетерогенный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий:

1) подвод реагента к электроду;

2) электродные реакции;

3) отвод продуктов реакции от электродов;

Электродная поляризация связана непосредственно с наиболее замедленной стадией. Еслия причиной поляризации является изменение концентрации (активности) ионов у поверхности электрода, то поляризация называется концентрационной (стадии 1 и 3). Если причиной поляризации является замедленность стадии (2), не связанная с доставкой или отводом частиц к электроду, то поляризация называется электрохимической.

Общая поляризация электрода равна сумме концентрационной и электрохимической поляризации. При работе гальванического элемента может возникнуть как концентрационная, так и электрохимическая поляризация электродов, а их соотношение зависит от вида элемента и условий их работы.

В работающем гальваническом элементе измеряют не ЭДС, а напряжение – *U*. Напряжение гальванического элемента всегда меньше из-за омических потерь и поляризации гальванического элемента ЭДС.

6.3. Правила записи ЭДС и электродных потенциалов электрохимических систем

При записи полуреакций и обозначении электрохимических систем гальванических цепей и уравнений реакций, протекающих в них, необходимо соблюдать правила, рекомендованные ИЮПАК (1953 г.).

1. При записи электрохимической системы сначала записывается символ металла, из которого сделан электрод, затем раствор, находящийся с ним в контакте, далее раствор, который находится в контакте с другим электродом, и затем символ металла второго электрода.

2. Символ металла отделяют от раствора вертикальной чертой, контакт между растворами разделяют двумя вертикальными черточками, если между растворами устранен скачок диффузионного потенциала, или одной пунктирной линией, если диффузионный потенциал не устранен.

3. При обозначении гальванического элемента слева записывается отрицательный электрод (анод); на нем протекает процесс окисления,

а справа – положительный электрод (катод); протекает процесс восстановления.

4. Компоненты одной фазы записывают через запятую:

$$Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}; \quad Pt,\ H_2|HCl$$

5. Если на электроде имеется малорастворимая соль или оксид, формула малорастворимого соединения записывается перед металлом-электродом и отделяется запятой:

$$(–)Cd \mid CdCl_2 \parallel KC1 \mid AgCl, Ag(+).$$

6. Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому ЭДС элемента целесообразно считать положительной величиной.

7. Уравнение электродной реакции записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной (*Ox*) форме, а справа – в восстановленной (*Red*) форме:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu; \ Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^{-}.$$

8. В общем виде окислительно-восстановительную реакцию записывают так:

$$Ox + n\bar{e} = Red.$$

6.4. Классификация электродов

Электродный потенциал определяется разностью электрического потециала между электродом и находящимся с ним в контакте раствором электролита. Разность потенциалов на границе металл-раствор нельзя измерить непосредственно. Ограничиваются нахождением относительных значений электродных потенциалов. Для этого определяют разность потенциалов электрода по отношению к другому электроду, принятому за стандартный электрод сравнения. *Стандартный электрод сравнения* – электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций. В качестве такого электрода сравнения принят водородный электрод. Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, которая погружена в раствор с концентрацией ионов водорода 1 моль/дм^3. В этом электроде газообразный водород под давлением $1{,}03 \cdot 10^5$ Па пропускают через раствор. Это обратимый электрод, он функционирует

– как анод: $Pt \mid H_{2\,(г)} \mid H^+_{(водн.)} \parallel$,

– как катод: $\mid H^+_{(водн)} \mid H_2\,(г) \mid Pt$;

электродная реакция: $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$.

Условились, что $E_{H^+/H_2} = 0$.

Для водородного электрода уравнение Нернста приобретает вид:

$$E_{(H^+/H_2)} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}}, \qquad (6.8)$$

где p_{H_2} – относительное парциальное давление водорода, a_{H^+} – активность ионов водорода в растворе.

После подстановки постоянных значений *R*, *T*, *F* для температуры 298 К уравнение (6.8) приобретает вид:

$$E_{(H^+/H_2)} = -\,0{,}0295\,p_{H_2} - 0{,}059\text{pH}. \qquad (6.9)$$

Потенциал водородного электрода не будет равен нулю, если изменить концентрацию (активность) ионов H^+ в растворе, сохраняя парциальное давление водорода постоянным; при 298 К его величина определяется выражением

$$E = -0{,}059\,p_{a_{H^+}}$$

или

$$E = -\,0{,}059\ \text{pH (без учета коэффициента активности).} \qquad (6.10)$$

Существуют три основных типа электродов:

1. Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.

Электроды первого рода записываются в виде: металл $M^{n+}|M^0$, например, $Zn^{2+}|\,Zn^0$. На поверхности металл-раствор протекает реакция:

$$M^0 - ne^- \longrightarrow M^{n+}$$

Или в виде неметалл $A^{n-}|\ A^0$, например селеновый электрод: $Se^{2-}|Se^0$. На поверхности «металл-раствор» протекает реакция

$$Se^0 + 2e^- \longrightarrow Se^{2-}$$

В общем виде потенциал электродов, обратимых относительно аниона, имеет вид

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^0_{(M^{n+}/M)} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\text{газа}}}{a_{\text{аниона}}}. \qquad (6.11)$$

Водородный электрод относят к газовым электродам, которые рассматриваются, как правило, отдельно. Электродные процессы, которые имеют место при работе водородного электрода, дают основание этот электрод отнести к электродам первого рода.

2. Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, образующей такой же анион, как и труднорастворимое соединение металла. Примером является хлорсеребряный электрод, который состоит из серебра, покрытого малорастворимой солью AgCl, в среде растворимого хлорида, обычно KCl. Схема этого электрода и протекающая в нем химическая реакция имеют вид

$$Cl^-|AgCl, Ag\ .$$

При использовании насыщенного раствора KCl потенциал этого электрода при 298 K составляет 0,22 В.

Другим электродом сравнения является каломельный электрод, который состоит из ртути, покрытой пастой, содержащей каломель Hg_2Cl_2 – малорастворимое соединение, в состав которого входит анион Cl^-. Электрод помещается в раствор KCl. Он более удобен для работы, чем водородный электрод. Схематически этот электрод записывают следующим образом:

$$Cl^-|\ Hg_2Cl_2, Hg.$$

Химическая реакция, протекающая на электроде:

$$\tfrac{1}{2}\, Hg_2Cl_2 + e^- \longrightarrow Hg + Cl^-$$

В зависимости от концентрации раствора КС1, которая постоянна, различают 0,1 н, 1 н и насыщенный каломельные электроды.

Электроды второго рода обладают высокой стабильностью потенциалов и применяются в качестве электродов сравнения.

3. Электроды третьего рода **(*редокс-электроды или окислительно-восстановительный электрод*)** характеризуются тем, что все участники электродной реакции находятся в растворе. Редокс-электрод состоит из инертного металла (Pt), погруженного в раствор, содержащий окислительную и восстановительную форму вещества. Применяемый в них инертный металл служит лишь резервуаром электронов и непосредственного участия в электродном процессе не принимает. Электродный потенциал такого электрода будет вычисляться по формуле (6.12):

$$E_{Ox\,/\,Red} = E^0_{Ox\,/\,Red} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \qquad (6.12)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

При иследовании биологичеких объектов часто приходится иметь дело со сложными редокс-системами, в которых присутствуют окислительные и восстановительные формы. Примером электродов третьего рода является электрод Fe^{2+}, Fe^{3+}| Pt, состоящей из платиновой пластинки, находящейся в растворе, содержащем ионы железа разной валентности. На электроде протекает реакция:

$$Fe^{2+} - e^{-} \longrightarrow Fe^{3+}$$

Потенциал электрода равен:

$$E_{(Fe^{2+}/Fe^{3+})} = E^0_{(Fe^{2+}/Fe^{3+})} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Fe3^{+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \qquad (6.13)$$

Более сложным электродом являетя хингидронный электрод, применяемый для определения кислотности растворов. Для получения такого электрода, необходимо пластинку инертного металла погрузить в раствор хингидрона – высокомолекулярного соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$.

Гидрохинон, являясь слабой кислотой, диссоциирует с отщеплением водородных ионов, а образующийся двухзарядный анион обменивается электронами с хиноном:

$$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

Суммарная реакция:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$$

Потенциал хингидронного электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[C_6H_4O_2]a_{H^+}}{[C_6H_4(OH)_2]}. \qquad (6.14)$$

При избытке твердого хингидрона отношение концентраций хинона и гидрохинона является величиной постоянной. Тогда

$$E = E^0_{\text{хг}} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = E - 0{,}059\text{pH}. \qquad (6.15)$$

Хингидронный электрод прост в изготовлении, дает хорошо воспроизводимые результаты и широко используется для измерения pH растворов.

4. Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла, к которому подается газ, участвующий в электродном процессе. Потенциал газовых электродов зависит от активности окисленной и восстановленной форм вещества. Наиболее известным примером газового электрода является *водородный электрод*.

Кислородный электрод по устройству аналогичен водородному. В нем платинированная пластина погружена в раствор щелочи, через который пропускается кислород: $O_{2(г)}$, Pt | OH^-

В нем протекает реакция:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$$

Для кислородного электрода уравнение Нернста приобретает вид:

$$E_{(O_2/H_2O)} = E^0_{(O_2/H_2O)} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{O_2}\cdot a^4_{H^+}}{a^2_{H_2O}}, \tag{6.16}$$

где p_{O_2} – относительное парциальное давление кислорода, a_{H^+}, a_{H_2O} – активности ионов водорода и воды в растворе.

После подстановки постоянных для температуры 298 К уравнение (6.16) приобретает вид:

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1{,}23 + 0{,}0147\lg p_{O_2} - 0{,}059\,\text{pH}. \tag{6.17}$$

7. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих на электродах в растворах или расплавах электролитов под действием постоянного тока. С помощью электролиза в промышленности получают многие вещества, например, гидроксид натрия, хлор, многие металлы. Электрический ток подводится к электролиту с помощью электродов, осуществляющих контакт с электролитом. Катодом называется отрицательно заряженный электрод, а положительный электрод – анодом. Электроды, которые не вступают в химические реакции, находясь в контакте с электролитами и при пропускании через них электрического тока, называются инертными электродами. К ним относятся, например, графит, платина.

На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления. При электролизе на катоде и аноде могут протекать конкурирующие процессы. Если электролиз проводят с использованием инертного анода, то конкурирующими являются следующие процессы:

– на аноде – окисление анионов и гидроксид-ионов;

– на катоде – восстановление катионов и ионов водорода.

Элекролиз растворов солей с использованием растворимых анодов сводится к окислению материала анода и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство используется для электролитического рафинирования меди.

Процессы превращения вещества на электродах подчиняются законам Фарадея.

По первому закону Фарадея для любого электродного процесса количество вещества, выделяющегося на электроде при пропускании постоянного тока, пропорционально силе тока и времени элекролиза:

$$m = K \cdot Q,$$

где m – масса превращенного вещества, г, Q – количество электричества ($Q = I \cdot t$), Кл, K – электрохимический эквивалент вещества (количество граммов вещества, превращенное одним кулоном электричества).

Второй закон Фарадея устанавливает, что при прохождении через разные электролиты одинакового количества электричества масса образовавшихся на электродах продуктов ракции пропорциональна их химичеким эквивалентам:

$$m_1 : m_2 : m_3 \ldots = Э_1 : Э_2 : Э_3,$$

где $Э$ – химический эквивалент вещества.

Математически законы Фарадея можно записать в виде объединенного уравнения:

$$m = \frac{M_э}{F} It \ , \qquad (7.1)$$

где m – масса вещества, г, образовавшегося при электролизе; $M_э$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время проведения электролиза, с; F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Оба закона абсолютно точны. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от этих законов могут быть связаны с неучтенными побочными электрохимическими реакциями. На практике при проведении электролиза, расход тока вследствие протекания побочных процессов, обычно превышает его количество, расчитанное по законам Фарадея.

Если на электродах одновременно протекает несколько процессов, то для оценки доли каждого из них в общем процессе, введено понятие *выход по току* – количество электричества, приходящегося на долю данной электродной реакции:

$$В_т = \frac{Q_1}{Q} \cdot 100\%, \qquad (7.2)$$

где Q_1 – количество электричества, расходуемое на данную реакцию; Q – общее количество прошедшего электричества.

Выход по току можно определить как отношение фактически полученного при электролизе количества вещества к теоретически рассчитанному его количеству:

$$В_т = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}} \cdot 100\%, \qquad (7.3)$$

где $m_{практ.}$ – масса вещества, полученная при электролизе, $m_{теор.}$ – теоретически рассчитанная масса вещества.

В процессе электролиза наблюдается как концентрационная, так и электрохимическая поляризация электродов. Снизить концентрационную поляризацию можно перемешиванием раствора и повышением температуры.

Электрохимическая поляризация при выделении на катоде невелика. Значительно больше электрохимическая поляризация при выделении водорода, которая происходит при более отрицательном потенциале, чем равновесный потенциал, отвечающий pH данного раствора. Поэтому, при электролизе водных растворов некоторых солей (Ni^{2+}; Cd^{2+}; Zn^{2+}; Cr^{3+} и т. д.) возможен разряд ионов металлов, потенциалы которых в соответствующих условиях, более положительны, чем потенциал водородного электрода. Выделение кислорода на аноде также сопровождается значительной электрохимической поляризации и происходит при потенциалах значительно, более положительных, чем равновесный потенциал кислородного электрода.

Окислительно-восстановительные процессы на электродах при электролизе идут лишь при определенном для данного раствора и электродов напряжении, зависящем от концентрации раствора. Минимальная разность потенциалов, которую необходимо создать между электродами, чтобы начался электролиз, называется напряжением разложения электролита. Если поляризация отсутствует, то напряжение разложения равно сумме равновесных потенциалов электродов. При наличии поляризации электродов напряжение разложения больше суммы равновесных потенциалов.

Примеры решения задач

Пример 7.1. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитайте ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn}^{2+}(a_{\mathrm{Zn}^{2+}} = 0{,}02) \text{ и } \mathrm{Cu}^{2+} \mid \mathrm{Cu}\ (a_{\mathrm{Cu}^{2+}} = 0{,}3).$$

Решение. ЭДС гальванического элемента рассчитывается по уравнению (6.41). Значения стандартных электродных потенциалов приведены в справочнике [4, 12.]:

$$E^0_{\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}} = 0{,}337 \text{ В}; \ E^0_{\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}} = -\,0{,}763 \text{ В}.$$

Так как медный полуэлемент более электроположителен, то он является катодом, а цинковый – анодом. Электродные потенциалы электродов рассчитывается по уравнению Нернста (6.40), подставляя их значения в уравнение (6.41) получается выражение:

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} ;$$

$$E = 0{,}337 + 0{,}763 + \frac{0{,}059}{2}\ \lg\frac{0{,}3}{0{,}02} ;\ E = 1{,}135\ \text{В}.$$

Пример 7.2. Для реакции $Zn + 2HCl$ (р-р) = $H_2 + ZnCl_2$ (р-р) установите направление реакции в стандартных условиях по значениям стандартных электродных потенциалов и приведите схему электрохимического элемента.

Решение. Уравнение исследуемой рекции может быть получено из следующих электродных процессов:

$$2H^+ + 2e = H_2^0 \tag{1}$$

$$Zn^0 - 2e = Zn^{2+} \tag{2}$$

Стандартные электродные потенциалы электродных реакций (1) и (2) приведены в справочниках [4, 12]: E_1 = 0; E_2 = – 0,763 В. Так как $E_1^0 > E_2^0$, то, истинному направлению процесса отвечает уравнение, записанное в ионной форме:

$$Zn^0 + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2^0 \tag{3}$$

Записываем схему элемента согласно значениям электродных потенциалов:

Pt, Zn | $ZnCl_2$ || HCl | H_2 | Pt.

Пример 7.3. Дана схема гальванического элемента:

Pt | H_2 | NaOH | PbO, Pb.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

Решение. Из схемы следует, что потенциалы электродов E, составляющих элемент, определяются следующими веществами: 1) Pb,

PbO, OH^-, 2) H_2, OH^-. Выписываем из справочника [4, 12] уравнения соответствующих электродных реакций и стандартных потенциалов:

$$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-;\ E_1^0 = -0{,}758\ \text{В (электрод 2-го рода)}, \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-;\ E_2^0 = -0{,}828\ \text{В (редокс-электрод)}. \quad (2)$$

Так как $E_1^0 > E_2^0$, из уравнения реакции (1) вычитается уравнение реакции (2). Следовательно, в гальваническом элементе протекает реакция:

$$PbO + H_2 = Pb + H_2O \quad (3)$$

Пример 7.4. Для электрода

$$OH^-, H_2O \mid H_2 \mid Pt$$

Стандартный потенциал $E_1^0 = -0{,}828$ В. Вычислите ионное произведение воды при 298 К, используя уравнение Нернста:

$$E_1 = E_1^0 - 0{,}059 \lg a_{OH^-}. \quad (1)$$

Решение. В любом водном растворе содержатся ионы H^+, и для водородного электрода уравнение Нерста имеет вид

$$E_1 = E = E^0_{H^+/H_2} + 0{,}059 \lg a_{H^+}. \quad (2)$$

В схеме приведенного электрода ЭДС зависит от концентрации ионов OH^-, поэтому необходимо выразить a_{H^+} через a_{OH^-} и ионное произведение воды $K_в$:

$$a_{H^+} = K_в / a_{OH^-}. \quad (3)$$

Тогда после объединения уравнений (2) и (3) получим

$$E_1 = E^0_{H^+/H_2} + 0{,}059 \lg K_в - 0{,}059 \lg a_{OH^-}. \quad (4)$$

Из сопоставления уравнений (1) и (4) следует:

$$E_1^0 = E^0_{H^+/H_2} + 0{,}059 \lg K_в = -0{,}825 \text{ В}.$$

Так как $E_{H^+/H_2} = 0$, то

$$\lg K_в = \frac{0{,}825}{0{,}0592} = 14{,}014;\ K_в = 1{,}03 \cdot 10^{-14}.$$

Пример 7.5. Для электрода Cl^- | CuCl, Cu стандартный потенциал $E_2^0 = 0{,}137$ В. Вычислите произведение растворимости L_{CuCl} при 298 *K*.

Решение. Согласно уравнению

$$E_2^0 = E_1^0 + 0{,}059 \lg L.$$

где E_1^0 – стандартный потенциал электрода, обратимого по катиону. Из справочника [4, 12] находим значение стандартного электродного потенциала $E_1^0(Cu^+ \mid Cu) = 0{,}521$ В.

$$\lg L = \frac{0{,}137 - 0{,}521}{0{,}059} = -6{,}486;\ L = 3{,}19 \cdot 10^{-7}\ (\text{моль/дм}^3)^2.$$

Пример 7.6. Рассчитайте константу равновесия реакции:

$$Cd^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cd$$

Решение. Константа равновесия связана со значением стандартного электродного потенциала соотношением при $T = 298$ К:

$$\lg K = \frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0{,}059}.$$

Из справочника выпишем значения стандартных электродных потенциалов: $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403$ В; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ В, тогда константа равновесия равна

$$\lg K = \frac{[-0{,}403 - (-0{,}763)]^2}{0{,}059} = 12{,}16;$$

$$K = 1{,}45 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 7.7. Рассчитайте константу равновесия для реакции:

$$Cd^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cd$$

по стандартным термодинамическим величинам для ионов, приведенным в справочнике [4, 12].

Решение. Константа равновесия реакции связана со значением энергии Гиббса уравнением (45):

$$\lg K = \Delta G^0_{\text{реак}} \;/\; 2{,}3\,RT \text{ и } \Delta G^0_{\text{реак}} = \Delta G^0_{Zn^{2+}} - G^0_{Cd^{2+}}.$$

Находим из справочника [4, 12] значения ΔG^0 для ионов Zn^{2+} и Cd^{2+}:

$$\Delta G^0_{Zn^{2+}} = -\,147{,}30 \text{ кДж/моль; } \Delta G^0_{Cd^{2+}} = -\,77{,}794 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = -\,147{,}30 - (-77{,}794) = -\,69{,}504 \text{ кДж,}$$

отсюда

$$\lg K = \frac{-69504}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = -12{,}17.$$

$$K = 10^{-12}.$$

Пример 7.8. Вычислите ЭДС элемента

$$Pb \mid PbSO_4 \mid\mid PbI_2 \mid Pb$$

при 298 *K*, используя данные о произведении растворимости $PbSO_4$ и PbI_2 [4, 12].

Решение. ЭДС гальванического элемента вычисляется по уравнению

$$E = \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{(a_{Pb^{2+}})_2}{(a_{Pb^{2+}})_1}.$$

Средние ионные активности находим из произведения активностей:

$$(a_{\pm})_2 = \sqrt[3]{L_{PbI_2}} \quad \text{и} \quad (a_{\pm})_1 = \sqrt{L_{PbSO_4}};$$

$$L_{PbI_2} = 8 \cdot 10^{-9}\ (\text{моль/дм}^3)^3;$$

$$L_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}\ (\text{моль/дм}^3)^2;$$

$$E = \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{\sqrt[3]{8\cdot 10^{-9}}}{\sqrt{1{,}6\cdot 10^{-8}}} = 0{,}019\ \text{В}.$$

Пример 7.9. Вычислите ЭДС при 298 К и температурный коэффициент по данным таблиц стандартных термодинамических величин для элемента:

$$Pb, PbSO_4 \mid Na_2SO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

Уравнение общей реакции электрохимической системы:

$$Hg_2SO_4 + Pb = PbSO_4 + 2Hg$$

Решение. Значения энтропии и теплот образования всех реагентов приведены в справочниках [4, 12] (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Значения энтропии и теплот образования веществ

Вещество	$Hg_{(ж)}$	$PbSO_4$	Hg_2SO_4	Pb
ΔH^0_{298}, кДж/моль	0	–918,1	–742,0	0
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	76,1	148,67	100,83	64,85

$$\Delta_r S^0_{298} = 2 S^0_{298}(\mathrm{Hg}) + S^0_{298}(\mathrm{PbSO_4}) - S^0_{298}(\mathrm{Hg_2SO_4}) - S^0_{298}(\mathrm{Pb}) =$$

= 2 моль ·76,1 Дж/(моль·К) + 1 моль·146, 67 Дж/(моль·К) –

– 1 моль ·100,83 Дж/(моль·К) + 1 моль ·64,87 Дж/(моль·К)

= = 133,17 Дж/(К).

Температурный коэффициент ЭДС рассчитывается по формуле:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{133{,}17}{2 \cdot 96485} = 6{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ В·К.}$$

Тепловой эффект химической реакции высчитывается по закону Гесса:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta H^0_{298}(\mathrm{Hg}) + \Delta H^0_{298}(\mathrm{PbSO_4}) - \Delta H^0_{298}(\mathrm{Hg_2SO_4}) - \Delta H^0_{298}(\mathrm{Pb}) =$$

= 1 моль· (– 918,1) кДж/моль – 1 моль· (– 742,0 кДж/моль) =

= – 176, 1 кДж.

ЭДС гальванического элемента рассчитывается по уравнению:

$$E = \frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{-176{,}1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 96485} + 298 \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-4} = 0{,}2 \text{ В.}$$

Пример 7.10. Напишите уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертными электродами.

Решение. Стандартный электродный потенциал системы равен (–2,71 В) значительно отрицательнее потенциала водородного электрода в нейтральной водной среде (–0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды, сопровождающееся выделением водорода:

$$2\ H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + OH^-$$

а катионы натрия, приходящие к катоду, будут накапливаться в прилегающей к нему части раствора в катодном пространстве.

На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода:

$$2\ H_2O - 4e^- \longrightarrow O_2 + 4\ H^+$$

поскольку отвечающей этой системе стандартный электродный потенциал (1, 23 В) меньше, чем стандартный электродный потенциал (2,01 В), характеризующий систему:

$$2SO_4^{2-} - 2e^{-} \longrightarrow S_2O_8^{2-}$$

Сульфат-анионы, движующиеся при электролизе к аноду, будут накапливаться в анодном пространстве.

Умножая уравнение катодного пространства на два и складывая его с уравненим анодного процесса, получается суммарное уравнение процесса электролиза:

$$6\,H_2O \longrightarrow 2H_2 + 4\,OH^{-} + O_2 + 4\,H^{+}$$

Приняв во внимание, что одновременно происходит накопление катионов натрия в катодном пространстве и сульфат-ионов в анодном пространстве, суммарное уравнение процесса можно записать в следующей форме:

$$6\,H_2O + 2\,Na_2SO_4 \longrightarrow 2H_2 + 4\,NaOH + O_2 + 2\,H_2SO_4$$

Таким образом, одновременно с выделением водорода и кислорода образуется гидроксид натрия в катодном пространстве и серная кислота в анодном пространстве.

Пример 7.11. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найдите молярную массу эквивалента металла.

Решение. Задача решается по уравнению:

$$M_э = \frac{mF}{It} = \frac{2{,}77 \cdot 96485}{2{,}5 \cdot 1800} = 59{,}4 \text{ г / моль}.$$

Пример 7.12. Вычислите массу меди, выделившуюся на электроде при прохождении через электрохимическую систему количества электричества, равного 2*F* и выходе меди по току, равном единице (100 %).

Решение. Согласно, законам Фарадея при прохождении количества электричества, равного 2*F*, выделится 2 моль эквивалента меди, что составляет:

$$m_{Cu} = 2 \cdot M_{э,Cu} = 64 / 2 \text{ г / моль} \cdot 2 \text{ моль} = 64 \text{ г}.$$

Пример 7.13. Определите выход по току водорода, выделленого на электроде при (н.у.), если его объем составил 112 дм^3 при прохождении через электрод 1000 А· ч.

Решение. Эквивалентный объем водорода при н.у. составляет 11,2 моль/дм^3. Для выделения такого объема водорода требуется количество электричества, равное 1 F, или 26,8 А·ч. Следовательно, для выделения 112 дм^3 требуется 268 А·ч. Выход по току определяется по формуле:

$$\text{В}_{\text{т}_{\text{H}_2}} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q} = 268\text{А} \cdot \text{ч} / 1000\ \text{А} \cdot \text{ч} = 0{,}27 = 27\ \%.$$

Пример 7.14. При электролизе раствора $AgNO_3$ на катоде выделилось 0,5831 г серебра, убыль $AgNO_3$ в катодном пространстве составила $2{,}85 \cdot 10^{-3}$ моль. Определите числа переноса t_{-} и t_{+} для $AgNO_3$.

Решение. Убыль серебра в катодном пространстве $\Delta c_{\text{К}}$ и общая убыль $AgNO_3$ в растворе Δc, соответствующая количеству серебра, выделившегося на катоде, должны быть выражены в одних и тех же единицах. Находим число молей серебра, выделившегося на катоде:

$$\Delta c = \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{0{,}5831}{107{,}9} = 5 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

Число переноса иона выражается через изменение концентрации электролита в катодном и анодном пространствах:

$$t_{+} = \frac{\Delta c_{\text{К}}}{\Delta c};\ t_{-} = \frac{\Delta c_{\text{Н}}}{\Delta c},$$

где $\Delta c_{\text{К}}$ и $\Delta c_{\text{Н}}$ – соответственно изменение концентрации электролита в катодном и анодном пространствах; Δc – общая убыль концентрации электролита. Тогда числа переноса аниона и катиона равны:

$$t_{-} = \frac{2{,}85 \cdot 10^{-3}}{5{,}4 \cdot 10^{-3}} = 0{,}528;$$

$$t_{+} = 1 - t_{-} = 0{,}472.$$

8. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Современная коллоидная химия является наукой о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем.

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: гетерогенность (многофазность) и дисперсность (раздробленность). Гетерогенность означает, что система состоит из двух и более фаз, а дисперсность предполагает, что одна из фаз обязательно будет раздробленной, ее называют дисперсной фазой. Под дисперсионной средой понимают сплошную фазу, в которой раздроблена дисперсная фаза. Характерным свойством дисперсных систем является наличие большой межфазной поверхности, поэтому определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.

Мерой раздробленности любой дисперсной системы может служить поперечный размер, либо обратная ему величина, называемая обычно дисперсностью, либо удельная поверхность:

1. *Поперечный размер* частица (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) куба для кубических частиц.

2. *Дисперсность* (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы:

$$D = \frac{1}{d}, \text{ м}^{-1}. \tag{8.1}$$

3. *Удельная поверхность* ($S_{\text{уд}}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\sum S_{\text{д.ф.}}}{\sum V_{\text{д.ф.}}}, \text{ м}^{-1}. \tag{8.2}$$

Объем дисперсной фазы часто не известен, поэтому вместо него используют массу дисперсной фазы $m_{\text{д.ф}}$:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\sum S_{\text{д.ф.}}}{m_{\text{д.ф.}}}, \ \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}. \tag{8.3}$$

Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность, и наоборот.

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц. Например:

– для сферических частиц:

$$S_{\text{шара}} = 4\pi r^2,\ V_{\text{шара}} = 4/3\ \pi r^3,$$

тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D, \qquad (8.4)$$

– для кубических частиц:

$$S_{\text{куба}} = 6l^2,\ V_{\text{куба}} = l^3,$$

тогда

$$S_{\text{уд}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D. \qquad (8.5)$$

Таким образом, удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности, и обратно пропорциональна поперечному размеру частицы.

4. *Число сферических частиц* (n) в 1 м^3 дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{\text{общ.}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3}. \qquad (8.6)$$

5. *Число сферических частиц* (n) в 1 кг дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ):

$$m_{\text{шара}} = V_{\text{шара}} \cdot \rho = 4/3\ \pi r^3 \cdot \rho, \qquad (8.7)$$

тогда число частиц в 1 кг золя для сферических частиц будет равна:

$$n = \frac{m_{\text{общ.}}}{m_{\text{шара}}} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho}. \qquad (8.8)$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{шара}} \cdot n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{\rho \cdot r} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \qquad (8.9)$$

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Свободная поверхностная энергия G_S (Дж/м^2) определяется суммарной поверхностью частиц S и величиной поверхностного натяжения σ, которую можно рассматривать как величину удельной поверхностной энергии:

$$G_S = \sigma \cdot S. \qquad (8.10)$$

Под поверхностным натяжением σ понимают работу, которую нужно совершить над жидкостью, чтобы увеличить ее поверхность на единицу. Размерность поверхностного натяжения равна Дж/м^2 или эрг/см^2.

Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается. При критической точке исчезает различие между граничащими фазами, и поверхностное натяжение равно нулю.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков:

– агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;

– размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам;

– вид дисперсной фазы;

– структура;

– межфазное взаимодействие;

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы дисперсионной среды приведена в табл. 8.1.

Дисперсность (величина, обратная размеру частиц) является вторым отличительным признаком, по которому возможно осуществить классификацию всех дисперсных систем. Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы приводится в табл. 8.2.

Таблица 8.1

Классификация Оствальда по агрегатному состоянию коллоидных систем

№ типа системы	Агрегатное состояние дисперсной фазы*	Агрегатное состояние дисперсионной среды*	Обозначение системы	Тип системы	Примеры
1.	г	г	г/г	системы с флуктуациями плотности	атмосфера Земли
2.	ж	г	ж/г	аэрозоли (туманы)	туман, кучевые облака, тучи
3.	т	г	т/г	аэрозоли (пыли, дымы)	табачный дым, угольная и космическая пыль
4.	г	ж	г/ж	газовые эмульсии, пены	мыльная пена, газированная вода, лечебный кислородный коктейль
5.	ж	ж	ж/ж	эмульсии	молоко, сливочное масло, маргарин, кремы, смазки
6.	т	ж	т/ж	золи, суспензии	взвеси в природных водах, золи металлов в воде, суспензии, краски, пасты
7.	г	т	г/т	пористые и капиллярные системы, твердые пены	пемза, силикагель, активированный уголь, пенопласт, пенобетон, хлеб
8.	ж	т	ж/т	пористые и капиллярные системы, твердые эмульсии	адсорбенты, почвы, влажные грунты, некоторые минералы (опал, жемчуг)
9.	т	т	т/т	Твердые коллоидные растворы	сплавы, цветные стекла, драгоценные камни
Примечание – Использованы следующие обозначения г – газообразное, ж – жидкое, т – твердое состояние фазы или дисперсионной среды					

В зависимости от размеров частиц различают высокодисперсные и грубодисперсные системы. Промежуточными среди них являются среднедисперсные системы. Свойства грубо- и высокодисперсных систем во многом отличаются, но наличие границы раздела фаз и раздробленность одной из них объединяет эти системы.

Таблица 8.2

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы

Тип системы	Размеры часиц		Дисперсность	Примеры
	мкм	м	м$^{-1}$	
Высокодисперсные	10^{-3}–10^{-1}	10^{-9}–10^{-7}	10^{9}–10^{7}	Рубиновое стекло, золь кремниевой кислоты, сок растений, космическая пыль
Среднедисперсные	10^{-1}–10^{1}	10^{-7}–10^{-5}	10^{7}–10^{5}	Растворимый кофе, сахарная пудра, сажа, эритроциты крови
Грубодисперсные	больше 10	больше10^{-5}	меньше 10^{5}	Сахар, крупа, капли дождя, пены, грунт

Изменение свойств при переходе высокодисперсных систем в грубодисперсные происходит постепенно, через среднедисперсные системы.

С увеличением дисперсности, т. е. по мере снижения размеров частиц, интенсифицируются молекулярно-кинетические явления (броуновское движение, диффузия, осмос), возрастает удельная поверхность, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз, уменьшается скорость седиментации (оседания) частиц под действием гравитации.

Третий признак, по которому классифицируют все дисперсные системы, обусловлен видом дисперсной фазы. Дисперсную фазу могут составлять частицы, пленки, мембраны, нити или капилляры.

Различают трехмерные, двухмерные и одномерные (мембраны, пленки) дисперсные фазы (табл. 8.3).

Существует еще также классификация по характеру взаимодействия частиц между собой. По этой классификации все дисперсные системы можно разделить на два класса – свободнодисперсные (бесструктурные), в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи, в т. ч. аэрозоли), и связнодисперсные (структурированные), в которых одна из фаз неперемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела, мембраны – тонкие пленки, гели, студни, пены – жидкие сетки с воздушными ячейками, твердые растворы.

Таблица 8.3

Классификация дисперсных систем по виду дисперсной фазы

Дисперсная фаза		Представители
вид	характеристика	
Трехмерная	Твердые частицы, капли, пузырьки	Почвы, аэрозольные частицы, порошок цемента и бетона, мука, молоко, майонез, растворимый кофе
Двухмерная	Нити, волокна, капилляры, поры	Древесины, ткани, пористые хлеб, сухари, волосы, кожа
Одномерная	Пленки мембраны	Жидкие пленки, тонкие пленки (мембраны)

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой все коллоидные системы делятся на два класса – лиофобные и лиофильные.

Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых – слабое.

Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Примерами лиофильных систем являются – критические эмульсии, высокодисперсные золи парафина в углеводородах, водные растворы эмульсолов – углеводородов с большим содержанием мыл или мылоподобных поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеры в бинарных растворителях.

Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, могут быть названы лиофобными. К лиофобным системам относятся аэрозоли, пены, большинство природных и синтетических лиозолей.

Кроме общих признаков, которые охватывают все дисперсные системы, существует ряд частных признаков, характерных для некоторых дисперсных систем. В основу частной классификации положены:

– способы получения дисперсных систем;

– структурно механические свойства;

– устойчивость дисперсных систем.

Основными методами получения коллоидных систем являются:

1) методы диспергирования, связанные с уменьшением размеров частиц дисперсной фазы;

2) методы конденсации, связанные с увеличением размеров частиц дисперсной фазы;

3) метод самопроизвольного диспергирования;

4) метод пептизации.

Под диспергированием понимают дробление и измельчение вещества дисперсной фазы. В результате этого происходит уменьшение размеров частиц, повышается их дисперсность, образуются коллоидные системы, обладающие большой межфазной поверхностью.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы диспергирование достигается измельчением, барботажем и др. способами. Характеристика основных способов диспергирования, применяемых в промышленности, приведена в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Характеристика основных способов диспергирования

Способы диспергирования	Объекты	Виды дисперсных систем	Аппараты
Резание, распиливание	Твердые тела, уголь, горные породы, пищевые массы (мясо, рыба, чай, табак, овощи)	Грубодисперсные	Резательные, отбойные молотки и др.
Раскалывание, раздавливание, удар, истирание	Полимерные и строительные материалы (цемент, красители, пигменты, наполнители, керамические порошки и т. д.)	Средне- и грубодисперсные Высоко- и среднедисперсные	Дробилки, вальцевые станки, жернова Мельницы, бичевые машины
Распыливание	Полимерные материалы, молоко, жидкости, топливо	Средне- и грубодисперсные	Распылительные устройства
Барботаж	Пены в качестве промежуточного и готового продукта	–	Барботажные машины

Кроме перечисленных способов диспергирование осуществляется с помощью акустических, ультразвуковых и электрических установок.

Диспергирование характеризуется степенью диспергирования. Она определяется отношением размеров исходного продукта и частиц дисперсной фазы полученной системы. Степень диспергирования можно выразить следующим образом:

$$\alpha_1 = d_н/d_к, \tag{8.11}$$

$$\alpha_2 = S_н/S_к, \tag{8.12}$$

$$\alpha_3 = V_н/V_к, \tag{8.13}$$

где $d_н$, $d_к$, $S_н$, $S_к$, $V_н$, $V_к$ – соответственно диаметр, площадь поверхности, объем частиц до и после диспергирования.

Таким образом, степень диспергирования может быть выражена в единицах размера (α_1), площади поверхности (α_2), объема (α_3) частиц дисперсной фазы, т. е. может быть линейной, поверхностной или объемной.

В основе конденсационных методов лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы делятся на физические и химические.

Важнейшими физическими методами получения дисперсных систем являются конденсация из паров и замена растворителя.

Конденсация паров. Сущность метода заключается в том, что в газообразной системе при изменении температуры давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью или твердым телом и в газовой фазе возникает новая жидкая или твердая фаза. Система становится гетерогенной, образуются аэрозоли (туман, дым).

Замена растворителя. Метод основан на изменении состава среды таким образом, что химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. Так может быть получен золь канифоли. Если насыщенный раствор канифоли в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в спиртоводной среде оказывается пересыщенным. Пересыщение приводит к агрегированию частиц канифоли, система становится гетерогенной, образуется коллоидная система – золь канифоли. Таким образом, могут быть получены гидрозоли серы, фосфора, мышьяка, многих органических веществ.

Методы химической конденсации основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако, в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. Таким образом, любая химическая реакция, приводящая к образованию нерастворимого, а в случае конденсированных фаз, и летучего продукта (или, наоборот, нелетучего – при взаимодействии газов), может быть использована для получения коллоидной системы.

К образованию золей приводят различные химические реакции:

– окисления-восстановления,

– обмена,

– гидролиза и др.

Реакции окисления. Примером таких процессов является образование золя при взаимодействии сероводорода, растворенного в гидротермальных водах, с кислородом:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

или

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

Реакции восстановления. Эти реакции лежат в основе многочисленных методов получения золей золота и серебра, при взаимодействии солей этих металлов с различными восстановителями: водородом, фосфором, таннином, формальдегидом, ацетоном:

$$2\ KAuO_2 + 3\ HCHO + K_2CO_3 = 2\ Au + 3\ HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

или

$$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$$

Реакции обмена. Этим способом получают золи галогенидов, сульфидов, оксидов и гидроксидов металлов. Характерным примером синтеза золей и использованием реакции обмена является получение гидрозолей иодида серебра. Эти золи часто служат моделями при изучении различных коллоидных процессов.

$$AgNO_3 + KI = Ag\ I\downarrow + KNO_3$$

или

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\ CuCl_2 = Cu_2[Fe(CN)_6] + 4\ KCl$$

Гидролиз солей. Эти процессы широко распространены в природе и имеют важное значение в технике. Они широко применяются для очистки сточных вод. Примером служит реакция гидролиза хлорида железа (III).

$$FeCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3HCl$$

или

$$4\ Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_3 \downarrow + 8CO_2$$

Получающийся золь гидроксида железа придает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых зон отложений в нижних слоях почвы.

Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение, как минимум, трех условий:

1) вещество дисперсионной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;

2) скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы должна быть намного выше, чем скорость роста кристаллов. Это условие выполняется в том случае, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;

3) одно из исходных веществ должно быть взято в избытке, и оно является стабилизатором.

Пептизацией называют переход в коллоидное состояние осадков со сформированными частицами дисперсной фазы, образующихся, например, при коагуляции золей. В простейшем случае пептизация может происходить в результате многократных промываний осадков, при этом из них удаляются коагулирующие ионы. Процесс пептизации может происходить под действием специальных веществ – пептизаторов (ПАВ, ВМС, многозарядные ионы). Пептизатор обволакивает частицы дисперсной фазы, адсорбируясь на поверхности. Адсорбция молекул или ионов пептизатора ведет к образованию двойного электрического слоя или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц, что способствует преодолению сил сцепления между частицами. Ставшие свободными частицы дисперсной фазы распределяются по всему объему дисперсионной среды, в результате чего образуется коллоидная система.

Существуют три способа перевода осадка в коллоидный раствор:

– адсорбционная пептизация: в этом случае отталкивание частиц осадка друг от друга вызывается двойным электрическим слоем (ДЭС), образующимся на поверхности частиц, при адсорбции ионов добавляемого электролита – стабилизатора;

– пептизация путем поверхностной диссоциации: она связана с образованием двойного электрического слоя методом поверхностной модификации. Пептизатор здесь способствует процессу диссоциации с поверхности, вызывая образование растворимых соединений на поверхности частиц;

– пептизация путем промывания осадка: изменяется в том случае, когда на поверхности частиц в осадке есть двойные электрические слои, но они сжаты вследствие большой концентрации электролита. При промывании такого осадка водой концентрация электролита в нем уменьшается, двойные слои увеличивают свою толщину; силы электростатического отталкивания между частицами будут действовать на более далеких расстояниях и вызовут коллоидное растворение осадка.

Однако не всякий, полученный при коагуляции осадок, поддается пептизации. Важнейшими условиями эффективной пептизации являются:

1) к пептизации способны только свежеполученные осадки, так как увеличение продолжительности контакта частиц дисперсной фазы между собой приводит к постепенному уплотнению осадка и вытеснению жидкой фазы из его структуры;

2) необходимо добавление небольших количеств электролита – пептизатора, в ином случае может вновь наступить коагуляция;

3) пептизации способствует перемешивание и нагревание.

Свойства дисперсных систем в значительной степени определяются концентрацией и диапазоном размеров частиц дисперсной фазы. Различают численную, объемную и массовую концентрации дисперсной фазы.

Численная концентрация определяется числом частиц N дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы $V_{\text{д.с}}$. Она показывает число частиц в 1 м^3:

$$\nu_{\text{ч}} = \frac{N}{V_{\text{д.с}}},\ \text{м}^{-3}. \tag{8.14}$$

Массовая концентрация характеризует массу дисперсной фазы $m_{\text{д.ф}}$ в единице объема дисперсной системы:

$$\nu_{\text{м}} = \frac{m_{\text{д.ф}}}{V_{\text{д.с}}} = V_1 \cdot \rho \cdot \nu_{\text{ч}},\ \text{кг/м}^3, \tag{8.15}$$

где V_1 – объем одной частицы, м^3; ρ – плотность вещества частиц дисперсной фазы, кг/м^3; $\nu_{\text{ч}}$ – численная концентрация, м^3.

Объем одной частицы можно определить по формуле:

$$V_1 = \frac{4}{3}\,\pi r^3 = \frac{\pi d^3}{6}, \qquad (8.16)$$

где r – радиус; d – диаметр частицы, м.

Объемная концентрация дисперсной фазы является безразмерной величиной, которая показывает, какая часть объема дисперсной системы $V_{\text{д.с}}$ приходится на объем дисперсной фазы $V_{\text{д.ф}}$:

$$V_{\text{об}} = \frac{V_{\text{д.ф}}}{V_{\text{д.с}}} \cdot 100\ \%. \qquad (8.17)$$

Примеры решения задач

Пример 8.1. Определите дисперсность частиц дисперсной фазы, имеющих размеры: а) 7 мкм (диаметр); б) 0,2 мм (радиус); в) 3 мкм (радиус).

Решение. Расчет дисперсности производят по формуле (8.1). Для решения задачи необходимо перевести единицы измерения величин в системе СИ.

а) 7 мкм = $7 \cdot 10^{-6}$ м, тогда дисперсность $D_1 = \dfrac{1}{7 \cdot 10^{-6}} = 0{,}14{\cdot}10^{6}$ м$^{-1}$;

б) для нахождения диаметра используют формулу:

$$d = 2 \cdot r = 0{,}2\ \text{мм} \cdot 4 = 0{,}\ 4\ \text{мм} = 4{\cdot}10^{-4}\ \text{м}.$$

Тогда дисперсность равна:

$$D_2 = \frac{1}{4 \cdot 10^{-4}} = 0{,}25 \cdot 10^{4}\ \text{м}^{-1};$$

в) диаметр частицы равен 6 мкм или $6{\cdot}10^{-6}$ м, тогда получим дисперсность:

$$D_3 = \frac{1}{6 \cdot 10^{-6}} = 0{,}17 \cdot 10^{6}\ \text{м}^{-1}.$$

Пример 8.2. Определите удельную поверхность частиц дисперсной фазы диаметром 5 мкм, плотностью 1,1 кг/м^3.

Решение. Для вычисления удельной поверхности используется формула (8.9):

Размерность диаметра в СИ, т. е. 5 мкм = $5 \cdot 10^{-6}$ м, тогда

$$S_{уд} = \frac{6}{5 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}1} = 1{,}09 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг} \cong 1{,}1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 8.3. Вычислите удельную поверхность частиц дисперсной фазы радиусом 0,15 мм, плотностью 15 г/см^3.

Решение. Размерность радиуса и плотности переводят в систему СИ: диаметр частицы равен $0{,}15 \cdot 2 = 0{,}3$ мм = $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ м.

Плотность частицы: 15 г/см^3 = $15 \cdot 10^3$ кг/м^3, тогда

$$S_{уд} = \frac{3}{0{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot 15 \cdot 10^3} = 1{,}33 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 8.4. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования, считая, что размер частиц (d) до диспергирования составил 2,3 мм, а после диспергирования – 38 мкм.

Решение. Для определения любой степени диспергирования необходимо размеры частиц до и после диспергирования привести к одинаковой размерности, поэтому либо $d_н$ перевести в мкм, либо $d_к$ – в мм.

Согласно уравнениям (8.11)–(8.13) линейная степень диспергирования α_1 определится:

$$\alpha_1 = \frac{d_н}{d_к} = \frac{2{,}3 \text{ мм}}{38 \cdot 10^{-3} \text{мм}} = 0{,}06 \cdot 10^3 = 60$$

или

$$\alpha_1 = \frac{2{,}3 \text{ мм} \cdot 10^3 \text{мкм}}{38 \text{ мкм}} = 0{,}06 \cdot 10^3 = 60.$$

Поверхностная степень диспергирования:

$$\alpha_2 = \frac{\pi d^2_\text{н}}{\pi d^2_\text{к}} = \frac{3{,}14 \cdot (2{,}3)^2 \text{ мм}}{3{,}14 \cdot (38 \cdot 10^{-3})^2 \text{мм}} = 3663 = 3{,}6 \cdot 10^3$$

или

$$\alpha_2 = \frac{3{,}14 \cdot (2{,}3 \cdot 10^3)^2 \text{ мкм}}{3{,}14 \cdot (38)^2 \text{мкм}} = 3663 = 3{,}6 \cdot 10^3.$$

Объемная степень диспергирования:

$$\alpha_3 = \frac{6\pi d^3_\text{н}}{6\pi d^3_\text{к}} = \frac{6 \cdot 3{,}14 \cdot (2{,}3 \text{ мм})^3}{6 \cdot 3{,}14 \cdot (38 \cdot 10^{-3} \text{ мм})^3} = 2{,}22 \cdot 10^5$$

или

$$\alpha_3 = \frac{6 \cdot 3{,}14 \cdot (2{,}3 \cdot 10^3)^3 \text{ мкм}}{6 \cdot 3{,}14 \cdot (38)^2 \text{мкм}} = 2{,}22 \cdot 10^5.$$

Пример 8.5. Линейная степень диспергирования α_1 равна 70, радиус дисперсной частиц до их измельчения составляет 0,5 мм. Определите поверхностную степень диспергирования α_2 и радиус частиц после измельчения $r_\text{к}$.

Решение. Линейная степень диспергирования $\alpha_1 = \frac{r_\text{н}}{r_\text{к}} = 70$, радиус до измельчения равен 0,5 мм, поэтому можно вычислить радиус после измельчения $r_\text{к} = \frac{0{,}5}{70} = 0{,}007$ мм = 7 мкм.

По величинам начального и конечного радиусов дисперсных частиц определяем поверхностную степень диспергирования:

$$\alpha_2 = \frac{3{,}14 \cdot (0{,}5)^2}{3{,}14 \cdot (0{,}007)^2} = 0{,}5 \cdot 10^4 = 5 \cdot 10^3.$$

Пример 8.6. Поверхностная степень диспергирования $\alpha_2 = 600$, радиус частиц после измельчения $r_\text{к} = 5$ мкм. Вычислите линейную степень диспергирования α_1 и диаметр частиц до диспергирования.

Решение. Обозначим $d_н$ через x, тогда $\alpha_2 = \dfrac{d_н^2}{d_к^2} = \dfrac{3{,}14 \cdot x^2}{3{,}14 \cdot (10)^2} = 600$, $d_к = 2 \cdot 5 = 10$ мкм, определяем $d_н^2 = 600 \cdot d_к^2 = 600 \cdot 100 = 6000$, отсюда $d_н = x = \sqrt{60000} = 245$ мкм.

Для вычисления линейной степени диспергирования α_1 находим отношение $\alpha_1 = \dfrac{r_н}{r_к} = \dfrac{245}{5} = 49$.

Радиус частиц до измельчения $r_н = 3$ см; диаметр после измельчения – 10 мкм.

Пример 8.7. Определите объем коллоидной частицы, если ее диаметр составляет 40 мкм.

Решение. Размерность диаметра переводят в СИ: 40 мкм = $40 \cdot 10^{-6}$ м = = $4 \cdot 10^{-5}$ м, подставляя эту величину в формулу, определяют объем частицы:

$$V_1 = \frac{3{,}14 \cdot (4 \cdot 10^{-5})^3}{6} = 33{,}5 \cdot 10^{-15} \text{м}^3 = 3{,}35 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3.$$

Пример 8.8. Массовая концентрация частиц дисперсной фазы $\nu_м = 7{,}3 \cdot 10^2$ кг/м^3; радиус частицы равен 0,5 см; плотность вещества дисперсной фазы равна 100 г/см^3. Определить численную концентрацию дисперсных частиц.

Решение. Для вычисления численной концентрации используют формулу:

$$\nu_ч = \frac{\nu_м}{V_1 \cdot \rho}.$$

Необходимо рассчитать объем частицы:

$$V_1 = \frac{3{,}14 \cdot (10^{-2})^3}{6} = 0{,}52 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3;$$

$$\nu_ч = \frac{\nu_м}{V_1 \cdot \rho} = \frac{7{,}3 \cdot 10^2}{0{,}52 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 10^3} = 0{,}14 \cdot 10^5 \text{ м}^{-3},$$

где $\rho = 100$ г/см^3 = $100 \cdot 10^3$ кг/м^3.

Пример 8.9. Численная концентрация дисперсных частиц $\nu_ч = 1{,}5 \cdot 10^9$ м$^{-3}$; радиус частицы r = 8 мкм; плотность вещества дисперсной фазы $\rho = 1{,}3 \cdot 10^4$ г/см^3. Вычислите массовую концентрацию частиц дисперсной фазы.

Решение. Объем дисперсной частицы рассчитывается по формуле:

$$V_1 = \frac{3{,}14 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-5})^3}{6} = 2{,}14 \cdot 10^{-15}\ \text{м}^3,$$

тогда

$$\nu_м = 2{,}14 \cdot 10^{-15} \cdot 1{,}3 \cdot 10^7 \cdot 1{,}5 \cdot 10^9\ \text{м}^{-3} = 41{,}8\ \text{кг/м}^3,$$

$$\rho = 1{,}3 \cdot 10^4\ \text{г/см}^3 = 1{,}3 \cdot 10^7\ \text{кг/м}^3.$$

Пример 8.10. Численная и массовая концентрации дисперсных частиц соответственно составляют $2{,}3 \cdot 10^{17}$ м^3 и $0{,}5 \cdot 10^5$ кг/м^3. Радиус частиц дисперсной фазы монодисперсной системы равен 0,3 мм. Определите плотность вещества дисперсной фазы.

Решение. Для вычисления плотности вещества дисперсной фазы используется формула:

$$\rho = \frac{\nu_м}{V_1 \cdot \nu_ч};$$

Затем вычисляется объем частицы, учитывая диаметр, равный 0,6 мм или $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ м.

$$V_1 = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{3{,}14(0{,}6 \cdot 10^{-3})^3}{6} = 0{,}1 \cdot 10^{-9}\ \text{м}^3.$$

Плотность вещества дисперсной фазы равна:

$$\rho = \frac{\nu_м}{V_1 \cdot \nu_ч} = \frac{0{,}5 \cdot 10^5}{0{,}1 \cdot 10^{-9} \cdot 2{,}3 \cdot 10^{17}} = 2{,}17 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/м}^3.$$

9. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления протекают на границе раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Они вызваны самопроизвольным снижением поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения и границы раздела фаз. Все поверхностные явления в дисперсных системах можно разделить на две группы:

1) поверхностные явления как результат самопроизвольного уменьшения поверхности раздела фаз. К ним относятся такие явления, как коагуляция, коалесценция, изотермическая перегонка;

2) поверхностные явления как результат уменьшения поверхностного натяжения. Примерами являются такие процессы как адгезия, образование новой поверхности, адсорбция, образование двойного слоя, электрокинетические явления.

Когезия – притяжение атомов или молекул внутри отдельной фазы, обусловленное межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

Работа когезии ($W_к$) – работа, затрачиваемая на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади поверхности. Так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения жидкости на границе с газом:

$$W_к = 2\sigma_{жг}. \tag{9.1}$$

Адгезия (прилипание, склеивание) – возникновение механической прочности при контакте поверхностей двух разных веществ.

Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих веществ или их химическое взаимодействие. Термодинамической характеристикой адгезии служит работа адгезии.

Работа адгезии ($W_а$) – работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади, Дж/м^2.

Полная работа адгезии, приходящаяся навсю площадь контакта тел, равна:

$$W = W_a \cdot S. \tag{9.2}$$

Возможны три случая адгезии:

1. Адгезия между двумя жидкостями. Работа, которую необходимо совершить для разделения двух контактирующих фаз, рассчитывается по уравнению Дюпре:

$$W_{\text{а}} = \sigma_{1,\,2} + \sigma_{2,3} + \sigma_{1,3}. \qquad (9.3)$$

где 1 и 2 – несмешивающиеся жидкости, 3 – дисперсионная среда.

Чем больше поверхностное натяжение исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение, тем больше работа адгезии.

2. Адгезия между жидкостью и твердым телом. Работа адгезии вычисляется по уравнению (9.4):

$$W_{\text{а}} = \sigma_{1,\,2} + \sigma_{12} \cdot \cos\theta = \sigma_{1,2}(1 + \cos\theta). \qquad (9.4)$$

3. Адгезия между твердыми телами. Работу адгезии в этом случае невозможно вычислить с помощью уравнений (9.3) и (9.4), так как поверхностное натяжение на границе «твердое тело – воздух» обычно неизвестно.

Гаркинс с сотрудниками [7], изучая термодинамику образования новой поверхности, возникающей при соприкосновении двух жидкостей, определили, что растекание одной жидкости по поверхности другой происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости.

Следовательно, при $W_{\text{а}} - W_{\text{к}} > 0$ происходит растекание, при $W_{\text{а}} - W_{\text{к}} < 0$ растекание не происходит.

Количественно растекание характеризуется коэффициентом растекания:

$$\varphi = W_{\text{а}} - W_{\text{к}}. \qquad (9.5)$$

При этом, если $\varphi > 0$, происходит растекание, если $\varphi < 0$, то растекание не происходит.

Смачивание (адгезия жидкости) – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким веществом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздух).

При нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела (рис. 9.1) капля может неограниченно растекаться по поверхности, смачивая ее, частично разливаться по поверхности, образуя с ней угол (а) или сохранять сферическую форму (б). Положение капли зависит от соотношения интенсивности межмолекулярных сил, действующих на поверхности раздела трех контактирующих фаз: твердой (т), жидкой (ж), газообразной (г).

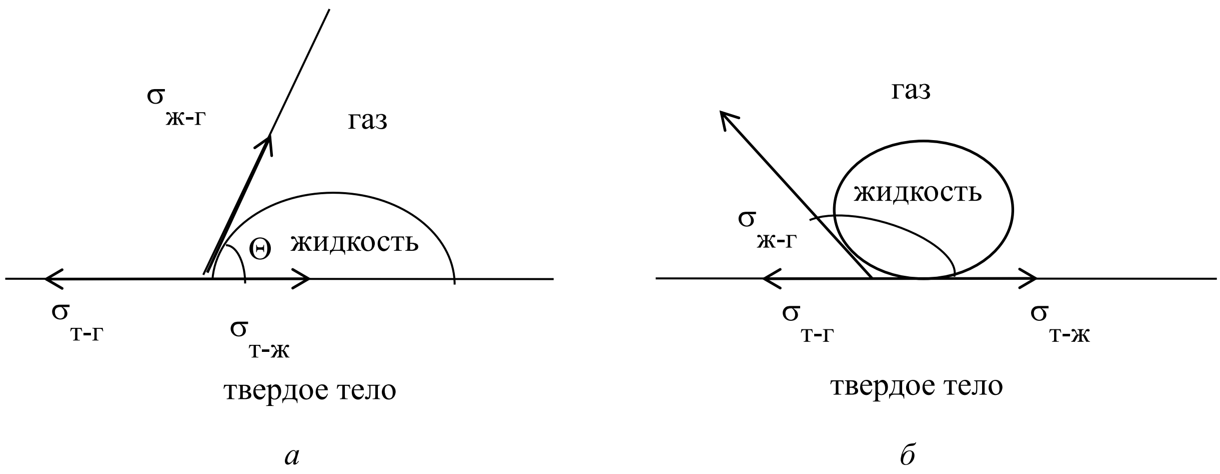

Рис. 9.1. Различные случаи смачивания:
а – капля смачивает поверхность (смачивание);
б – капля жидкости не смачивает поверхность (несмачивание)

Когда сумма векторов этих сил будет равна нулю, наступает равновесие, условие которого описывается уравнением Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{ж_1г}\cos\theta, \tag{9.6}$$

где θ – краевой угол смачивания.

Краевой угол (мера смачивания) – угол между поверхностью и касательной к контуру капли, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз (твердого тела, жидкости и газа) и отсчитывается в сторону жидкости.

Из закона Юнга следует что, изменяя поверхностное натяжение, можно управлять смачиванием:

1. Если $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, то $\cos\theta > 0$ и $\theta < 90°$ – поверхность смачивается данной жидкостью.

2. Если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, то $\cos\theta < 0$ и $\theta > 90°$ – поверхность данной жидкостью не смачивается.

3. Если $\sigma_{тг} = \sigma_{тж}$, то $\cos\theta = 0$ и $\theta = 90°$ – граница между смачиваемостью и несмачиваемостью.

Полного несмачивания, т. е. такого положения, когда краевой угол равен 180°, практически никогда не наблюдается, т. к. при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается.

Различные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу – лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно проводят сопоставление с водой. По виду избирательного смачивания все твердые тела делят на группы:

– гидрофильные (олеофобные) материалы – лучше смачиваются водой, чем неполярными жидкостями: кварц, силикаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды металлов, минералы.

– гидрофобные (олеофильные) материалы – лучше смачиваются неполярными жидкостями, чем водой: графит, уголь, сера, органические соединения с большим содержанием углеводородных групп.

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии и в процессе смачивания выделяется тепло. Теплота смачивания может характеризовать способность жидкости смачивать поверхность твердого тела (являться мерой гидрофильности поверхности), если нельзя определить краевой угол смачивания.

При ограниченной растворимости жидкостей друг в друге и при отсутствии между ними химических реакций, поверхностное натяжение на границе раздела фаз подчиняется правилу Антонова: если жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то поверхностное натяжение на границе $ж_1/ж_2$ равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на границе их с воздухом или с их собственным паром:

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г}. \qquad (9.7)$$

10. АДСОРБЦИЯ

Поверхностный слой на границе раздела фаз обладает избыточной энергией. Количественной мерой избытка энергии, отнесенной к единице площади поверхности, является поверхностное натяжение.

Накопление вещества на границе раздела фаз может происходить в результате адсорбции. Под адсорбцией понимают процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Различают два случая адсорбции: адсорбцию на жидкой поверхности (границы раздела фаз: жидкость–газ и жидкость–жидкость), адсорбцию на твердой поверхности (границы раздела фаз: твердое вещество-газ и твердое вещество – жидкость). Адсорбция на жидкой поверхности для разбавленных растворов может быть вычислена по уравнению изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i}\ , \tag{10.1}$$

где Γ_i – избыточная адсорбция i-го компонента, c_i – молярная концентрация i-го компонента, T – температура, при которой происходит адсорбция, R – газовая постоянная, $\frac{d\sigma}{dc_i}$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации.

Для концентрированных растворов концентрация заменяется активностью.

Относительной характеристикой адсорбируемости является величина, называемая поверхностной активностью:

$$g = \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0}.$$

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными (ПИВ): $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) > 0$, и адсорбция $\Gamma < 0$. На границе раздела вода – воздух (пар) или вода – масло поверхностно–инактивными веществами являются сильные электролиты: минеральные соли, кислоты, основания.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ): $\left(-\dfrac{d\sigma}{dc}\right) < 0$ и адсорбция $\Gamma > 0$, то есть происходит накопление молекул этого вещества на данной поверхности раздела.

По отношению к водным растворам поверхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины, белки, мыла и другие вещества, имеющие дифильное строение, то есть полярную часть (функциональные группы) и неполярную часть (углеводородный радикал).

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации поверхностно-активных веществ отражается в уравнении Б.А. Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - a\ln(1 + bc), \tag{10.2}$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, a и b – константы.

Адсорбция поверхностно-активных веществ подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bc}{1 + bc}, \tag{10.3}$$

где $\Gamma_\infty = \dfrac{a}{RT}$ – максимальная адсорбция ($\Gamma \to \Gamma_\infty$ при $c \to \infty$).

Для нахождения констант уравнения Ленгмюра строится график в координатах $\dfrac{1}{\Gamma}$ и $\dfrac{1}{c}$. Величина $\dfrac{1}{\Gamma_\infty}$ представляет собой отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, а угловой коэффициент этой прямой равен $\dfrac{1}{\Gamma_\infty} \cdot \dfrac{1}{b}$.

Если мономолекулярная адсорбция протекает из газовой фазы, то в уравнении Ленгмюра вместо концентрации используется давление:

$$A = A_\infty \frac{bp}{1 + bp}. \tag{10.4}$$

Дюкло и Траубе установили экспериментальное правило, согласно которому поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах на границе раствор–воздух возрастает в 3,2 раза, при увеличении углеводородной цепи на каждую CH_2-группу:

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = 3{,}2, \qquad (10.5)$$

где n – число метиленовых групп.

Это правило выполняется лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях поверхностная акивность при увеличении длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Траубе) [3].

Примеры решения задач

Пример 10.1. Работа адгезии на границе т–ж равна 49 мДж/м^2, а поверхностное натяжение δ = 35 мДж/м^2. Вычислите работу когезии и краевой угол смачивания $\theta_{т–ж}$.

Решение. Используя уравнение: $W_{a_{т-ж}} = \delta_{т–ж}\,(1 + \cos\theta)$, определяют $1 + \cos\theta = \dfrac{49}{35} = 1{,}4$, тогда $\cos\theta = 1{,}4 - 1 = 0{,}4$, а угол $\theta = 66{,}4°$. Вычисляют работу когезии: $W_к = 2\delta_{ж–г} = 2 \cdot 35 = 70$ мДж/м^2.

Пример 10.2. Работа адгезии на границе т–ж равна 15 мДж/м^2, синус угла смачивания $\sin\theta = 0{,}5$. Определите поверхностное натяжение на границе т–ж и работу когезии.

Решение. Применяют уравнение: $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$, из которого находят $\cos\theta$:

$$\cos^2\theta = 1 - \sin^2\theta,$$

$$\cos\theta = \sqrt{1-\sin^2\theta} = \sqrt{1-0{,}25} = 0{,}87.$$

Для определения работы когезии используют формулу:

$$W_a = \delta_{т–ж}\,(1 + \cos\theta),$$

из которой $\delta_{т–ж} = \dfrac{W_a}{1+\cos\theta} = \dfrac{15}{1+0{,}87} = 8$ мДж/м^2, тогда работа когезии $W_к = 2\delta = 2 \cdot 8 = 16$ мДж/м^2.

Пример 10.3. Краевой угол смачивания θ = 53°, работа когезии $W_к$ = 23 мДж/м^2. Вычислите поверхностное натяжение и работу адгезии на границе г–т.

Решение. По уравнению $W_к$ = 2δ определяют поверхностное натяжение $\delta = \frac{W_к}{2} = \frac{23}{2}$ = 11,5 мДж/м^2. Для нахождения работы адгезии на границе г–т используют уравнение: $W_а$ = δ (1 – cos θ) = 11,5 (1 – cos 53°) = =11,5 (1 – 0,6) = 4,6 мДж/м^2.

Пример 10.4. Работа когезии на границе твердое тело – твердое тело (т–т) = 18 мДж/м^2; угол смачивания θ = 31°. Вычислите работу адгезии на границе ж-т и поверхностное натяжение δ.

Решение. По уравнению $W_к$ = 2δ определяют

$$\delta = \frac{W_к}{2} = \frac{18}{2} = 9 \text{ мДж/м}^2.$$

Для нахождения работы адгезии применяют формулу:

$$W_а = \delta\,(1 + \cos\theta) = 9\,(1 + \cos 31) = 9\,(1 + 0{,}86) = 16{,}74 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 10.5. Краевой угол смачивания θ = 12°, поверхностное натяжение $\delta_{ж\text{-}т}$ = 23 мДж/м^2. Рассчитайте работу когезии $W_к$ и работу адгезии $W_а$.

Решение. Работу когезии определяют по уравнению 4.3:

$$W_к = 2 \cdot 23 = 46 \text{ мДж/м}^2.$$

Работу адгезии рассчитывают:

$$W_а = \delta_{ж–т}\,(1 + \cos\theta),$$

тогда

$$W_а = 23\,(1 + \cos 12) = 23\,(1 + 0{,}98) = 45{,}5 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 10.6. Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол–вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м^2.

Решение. Вычислим поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей по правилу Антонова:

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г} = 0{,}0727 – 0{,}0288 = 0{,}0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 10.7. Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии для гексана равна 0,0328 Дж/м^2, а работа адгезии гексана к воде равна 0,0401 Дж/м^2.

Решение. Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса: $\varphi = W_а - W_к$ = 0,0401 – 0,0328 = 0,0073 Дж/м^2 >0, следовательно, гексан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 10.8. При какой концентрации поверхностное натяжение валериановой кислоты будет равно 52,1 мДж/м^2, если при 273 К коэффициенты уравнения Шишковского равны $a = 14{,}72 \cdot 10^{-3}$, $b = 10{,}4$?

Решение. Задача решается по формуле (10.2):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = 2{,}3a\lg(1 + bc),$$

Преобразуя уравнение Шишковского, получим:

$$\lg(1 + bc)\frac{\Delta\sigma}{2{,}3a} = \frac{(72{,}75 - 52{,}1)10^{-3}}{2{,}3 \cdot 14{,}72 \cdot 10^{-3}} = 0{,}61,$$

$$1 + bc = 4{,}07.$$

$$c = \frac{4{,}07 - 1}{10{,}4} = 0{,}295.$$

11. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Поверхность твердых частиц, находящихся в жидкой дисперсионной среде, приобретает электрический заряд в результате преимущественной адсорбции одного из ионов электролита, либо при диссоциации поверхностных ионогенных групп. Независимо от механизма возникновения заряда на коллоидной частице возникает двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из ионов на поверхности (потенциалопределяющих ионов) и из компенсирующих заряд поверхности (противоионов) в растворе; причем часть противоинов находится в прилегающем к поверхности и прочно связанном с ней адсорбционном слое, а другая часть – в диффузионном слое, удаленном от поверхности. Частицу дисперсной фазы вместе с ДЭС называют мицеллой.

Мицелла – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет *агрегат* основного вещества, состоящий из большого числа молекул (атомов) кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – *потенциалопределяющие ионы* (*ПОИ*).

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим *правилом Фаянса-Панета-Пескова:* «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

– входят в состав агрегата;

– способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;

– образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;

– изоморфны с ионами агрегата.

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет *ядро мицеллы*. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – *противоионы (ПИ)* из раствора. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (*адсорбционный слой*).

Строение коллоидной мицеллы схематически может быть изображено на примере мицеллы иодида серебра (рис. 11.1).

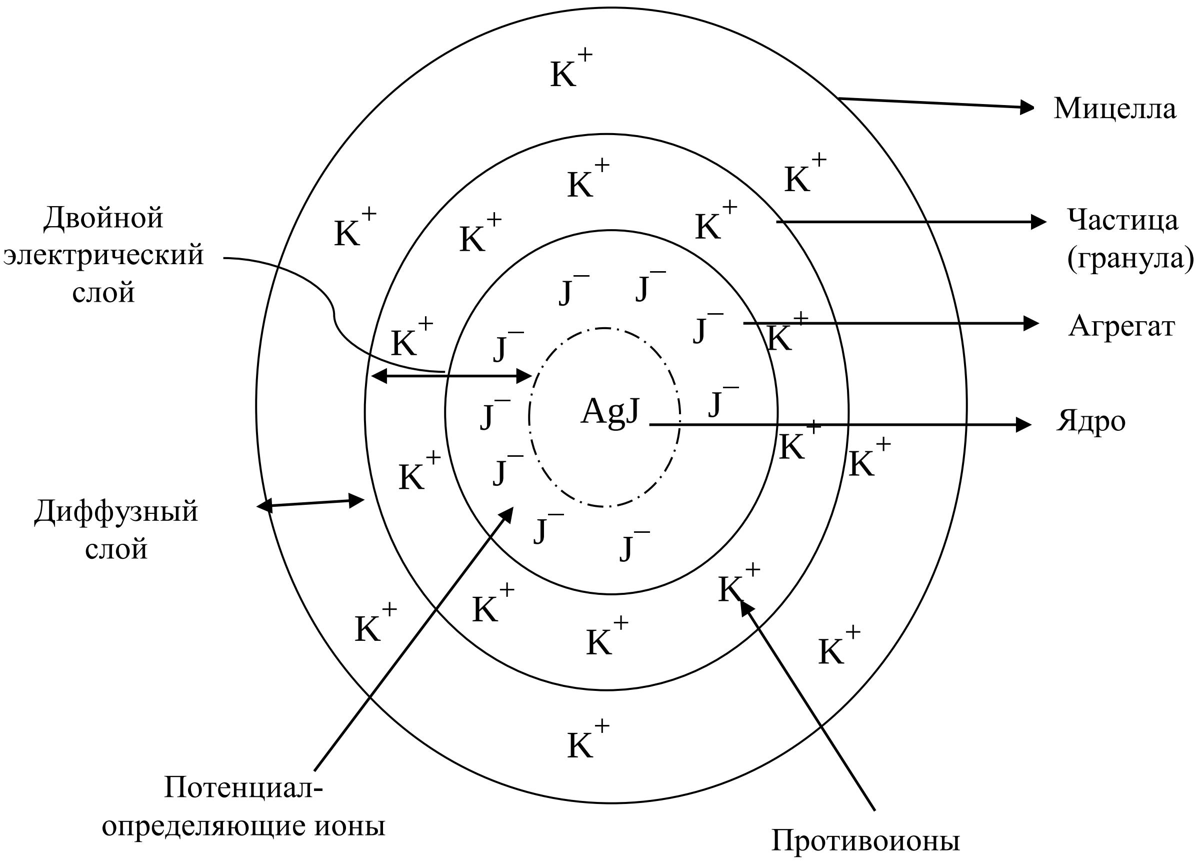

Рис. 11.1. Мицелла иодида серебра. Стабилизатор – иодид калия

При движении частицы в растворе происходит разрыв мицеллы на две части: твердую частицу с противоионами адсорбционного слоя, называемой коллоидной частицей, и противоины диффузионного слоя. Граница, по которой происходит разрыв мицеллы, называется границей скольжения. Плоскость скольжения, как правило, не совпадает с границей, разделяющей адсорбционный и диффузионный слои, а несколько смещена в сторону раствора. Электрический потенциал на плоскости скольжения называется электрокинетическим или дзета-потенциалом.

Строение мицеллы удобно представлять в виде формулы. Для золя AgI (стабилизатор – $AgNO_3$) формула запишется следующим образом:

$$\underbrace{\underbrace{\left\{\underbrace{\underbrace{m[\mathrm{AgI}]}_{\text{агрегат}}n\mathrm{Ag}^{+}}_{\text{ядро}}(n-x)\mathrm{NO}_3^{-}\right\}^{+x}}_{\text{гранула}}\quad x\mathrm{NO}_3^{-}}_{\text{мицелла}}$$

При составлении формулы мицеллы необходимо соблюдать следующую последовательность:

1. Ядро мицеллы состоит из m частиц AgI, образующих микрокристалл: m[AgI].

2. Потенциалоопределяющие ионы адсорбируются на поверхности ядра, в вышеприведенном примере их число равно n: $m[AgI] \cdot nAg^{+}$.

3. Далее следует слой противоионов NO_3^-. Их общее число также равно n. Однако часть противоионов образуют диффузионный слой, например x. Остальные $(n - x)$ противоионов (NO_3^-) вместе с ядром и потенциалоопределяющими ионами составляют гранулу.

Потенциалопределяющие ионы Ag^{+} придают грануле положительный заряд, так как $n > (n - x)$.

Принципы построения мицелл:

1. Агрегат мицеллы должен быть нерастворимым соединением.

2. Потенциалопределяющими ионами могут быть ионы, входящие в дисперсную фазу, изоморфные им ионы, органические ионы с высокой адсорбционной способностью.

3. Противоионы образуют с потенциалопределяющим ионом растворимое соединение.

4. Мицелла в целом электронейтральна.

Зная строение мицеллы, можно управлять процессом коагуляции.

12. КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

В коллоидных системах различают два вида устойчивости – агрегативную и седиментационную.

Дисперсная система считается седиментационно-устойчивой, если ее дисперсные частицы не оседают. Если размеры частиц дисперсной фазы постоянны, то коллоидная система бесконечно долго может сохранять седиментационную устойчивость. Однако частицы дисперсной фазы склонны укрупняться путем их слияния или перекристаллизации, что приводит к нарушению седиментационной устойчивости дисперсной системы и к выпадению осадка.

Под агрегативной устойчивостью понимается способность дисперсной системы сохранять неизменными размеры частиц дисперсной фазы.

Под коагуляцией понимается процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования агрегатов и их последующего оседания.

Процесс коагуляции протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса.

При коагуляции изменяются физико-химические свойства системы: появляются мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости.

Коагуляцию вызывают следующие факторы:

– изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение системы);

– механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание и т. д.);

– действие света, различного вида излучений, электрических разрядов;

– действие электролитов.

Основной причиной, вызывающей коагуляцию, является действие на золь растворов электролитов. Прибавление электролитов приводит к снижению электрокинетического потенциалов и уменьшению сил отталкивания. Коагуляция золей электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие правила:

1. Любые сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать явную коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V_{\text{эл.}} c_{\text{эл.}}}{V_{\text{эл.}} + V_{\text{золя}}}, \tag{12.1}$$

где γ – порог коагуляции, моль/дм^3; $V_{\text{эл.}}$ – электролита, вызывающего коагуляцию, мл; $c_{\text{эл}}$ – концентрация электролита, моль/дм^3; $V_{\text{золя}}$ – объем золя, см^3.

Коагулирующая способность электролита (P) – величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

$$P = \frac{1}{\gamma}, \quad \gamma = \frac{n}{V_{\text{эл.}}} + V_{\text{золя}}, \tag{12.2}$$

где n – количество ионов-коагуляторов (моль).

2. Коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют *ионом-коагулятором* (правило Шульце – Гарди).

Это правило носит приближенный характер и описывает действие ионов лишь неорганических соединений.

3. Большим коагулирующим действием обладают многозарядные ионы и ионы с большим радиусом.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть, для очистки сточных вод, в различных технологических процессах. Коагуляция часто происходит в природе, например, при образовании почвенных коллоидов и илистых отложений.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Золь иодида серебра был получен добавлением к 30 см^3 раствора иодида серебра (c_{KI} = 6·10^{-3} моль/дм^3) 40 см^3 раствора нитрата серебра (c_{AgNO_3} = 4·10^{-3} моль/дм^3). Напишите формулу мицеллы.

Решение. Золь получен конднсационным методом по реакции обмена:

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$$

Для того чтобы вместо осадка AgI образовался коллоидный раствор (золь), необходимо условие: один из реагентов должен быть в избытке.

Рассчитаем количество ионов серебра и иода:

$$n(Ag^+) = cV = 40 \cdot 10^{-3}\ см^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3}\ моль/дм^3 = 1{,}6 \cdot 10^{-4}\ моль;$$
$$n(I^-) = cV = 30 \cdot 10^{-3}\ см^3 \cdot 6 \cdot 10^{-3}\ моль/\ дм^3 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ моль.$$

Следовательно, KI – в избытке. Мицелла имеет строение:

$$\left\{m[AgI]nI^-(n-x)K^+\right\}^{-x} \cdot xK^+$$

Гранула заряжена отрицательно.

Пример 12.2. При электрофорезе частицы золя хлорида серебра, полученного смешением равных объемов нитрата серебра с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/ дм^3 и хлорида натрия, перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

Решение. Формула мицеллы имеет вид:

$$\underbrace{\left\{\underbrace{\left[\underbrace{\underbrace{m[AgI]}_{\text{агрегат}}nAg^+}_{\text{ядро}}(n-x)NO_3^-\right]^{+x}}_{\text{гранула}}\quad xNO_3^-\right\}}_{\text{мицелла}}$$

Гранула положительно заряжена. Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация хлорида натрия должна быть меньше концентрации нитрата серебра, т. е. меньше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3.

Пример 12.3. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, полученного по реакции при небольшом избытке сероводорода:

$$H_3AsO_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$$

Решение. Потенциалопределяющими ионами в данном случае будут ионы HS^-, так как в состав агрегата входят ионы серы. В состав адсорбционного слоя могут входить ионы H^+. эти же ионы образуют диффузионный слой. Таким образом, схематическое строение золя можно выразить следующей формулой:

$$\left\{m\left[As_2S_3\right]nHS^-\left(n-x\right)H^+\right\}^{-x}\cdot xH^+$$

Частица имеет отрицательный заряд, – следовательно, электрофоретическое движение направлено к аноду.

Пример 11.4. Золь иодида серебра получен по реакции взаимодействия растворов сульфата калия и ацетата кальция. Определите, коагулирующее действие какого электролита сильнее.

Решение. Мицелла имеет строение

$$\left\{m\left[AgI\right]nI^-\left(n-x\right)K^+\right\}^{-x}\cdot xK^+.$$

Противоинами диффузного слоя являются ионы калия. Следовательно, при сравнении коагулирующего действия необходимо сравнивать заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд ионов кальция выше заряда иона калия, то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие ацетата кальция сильнее.

Пример 11.5. Для коагуляции 20 см^3 золя хлорида серебра необходим 1 см^3 раствора нитрата бария с молярной концентрацией 0,2 моль/дм^3 или 0,4 моль/дм^3 раствора хлорида алюминия с молярной концентрацией 0,003 моль/дм^3 или 3 см^3 раствора нитрата аммония с молярной концентрацией 1 моль/дм^3. Рассчитайте пороги коагуляции и заряд частиц золя.

Решение. Пороги коагуляции определяются по формуле (12.1). Объемом электролита в знаменателе можно пренебречь.

$$\gamma\,(Ba(NO_3)_2) = 1\cdot 10^{-6}\cdot\frac{0{,}2\cdot 10^{-3}}{20\cdot 10^{-6}} = 10\ \text{моль/дм}^3;$$

$$\gamma\,(AlCl_3) = 0{,}4\cdot 10^{-6}\cdot\frac{0{,}03\cdot 10^{-3}}{20\cdot 10^{-6}} = 0{,}6\ \text{моль/ дм}^3;$$

$$\gamma\,(NH_4NO_3) = 3\cdot10^{-6}\cdot\frac{1\cdot10^{-3}}{20\cdot10^{-6}} = 150\ \text{моль/ дм}^3.$$

Анион во всех электролитах одновалентен. Большая разница в порогах коагуляции связана только с коагулирующей способностью катионов. Следовательно, гранулы несут отрицательный заряд.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия : учебник / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под редакцией А. Г. Стромберга. – 4-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2001. – 527 с.

2. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии : учебное пособие / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – Москва : Высшая школа, 1991. – 527 с.

3. Задачи по физической химии : учебное пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – Москва : Экзамен, 2003. – 320 с.

4. Краткий справочник физико-химических величин составители: Н. М. Барон и [др.] ; под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 10-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2002. – 238 с.

5. Горшков, В. И. Основы физической химии : учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. –3-е изд. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.

6. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд, А. З. Книжник ; под ред. Ю. А. Ершова. – 6-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2007. – 560 с.

7. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия : учебник / В. В. Белик. – Москва : Издательский центр «Академия», 2005. – 287 с.

8. Макарова, Л. Б. Основы физической химии биосистем : учебное пособие / Л. Б. Макарова ; Министерство во образования Российской Федерации, Московский государственный университет прикладной биотехнологии. – Москва .: МГУПБ, 2002. – 270 с.

9. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии : учебное пособие / Г. А. Голиков. – Москва : Высшая школа, 1988. – 384 с.

10. Зимон, А. Д. Физическая химия : учебник / А. Д. Зимон. – Москва : Агар, 2003. – 320 с.

11. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / Р. А. Хмельницкий. – Москва : Высшая школа, 1988. – 400 с.

12. Сироткина, Л. В. Справочник по физической химии : учебно-методическое пособие / Л. В. Сироткина, Р. О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2009. – 91 с.

13. Физическая химия.: учебник для вузов. В 2 книгах. Книга 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. – 2-е изд., перераб. и доп.– Москва : Высшая школа, 1995. – 319 с.

14. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие / Б. И. Адамсон, О. Н. Гончарук, В. Н. Камышова [и др.] ; под редакцией Н. В. Коровина. – Москва : Высшая школа, 2003. – 255 с.

15. Сборник лабораторных работ по общей химии / Н. Г. Рыжова, О. Ю. Красавский, Л. В. Давыдова [и др.] ; под редакцией Н. В. Коровина. – Москва : Высшая школа, 2003. – 255 с.

16. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие / Н. Л. Глинка ; под редакцией В. А. Рабиновича и Х. М. Рубиной.– 31 изд., испр. – Москва : Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.

17. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. – Москва : Высшая школа, 1998. – 492 с.

Приложение А

Задания контрольной работы по физической химии

Каждый студент выполняет контрольную работу, вариант которой соответствует последней цифре его учебного шифра в зачетной книжке.

А.1. Химическая термодинамика

Задача № 1

На основании данных справочника [4] при 298 К и давлении 101,1 кПа:

1. Определите ΔH°, ΔU°, ΔA°, ΔG°, ΔS° для нижеприведенных реакций (табл. А.1).

2. Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта (Дж) реакции от температуры, если известен тепловой эффект реакции при 298 К. Уравнение $C_P^0 = f(T)$ зависимости возьмите из справочника [4].

3. Вычислите тепловой эффект указанной реакции при постоянном давлении и при температуре T.

4. Постройте графики зависимости $\sum_1^i n_i \left(C_P^0\right)_{\text{исх}} = f(T)$ и $\sum_1^i n_i \left(C_P^0\right)_{\text{кон}} = f(T)$, $\Delta H_T^0 = f(T)$ в том интервале температур, для которого справедливо уравнение зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$.

5. Определите графически температурный коэффициент теплового эффекта реакции при температуре T_1.

6. Рассчитайте ΔC_P^0 при температуре T_1.

7. Определите изменение энтропии для вещества А при изменении давления от 101,3 кПа до P_2 при температуре 298 К.

8. Определите ΔG при изобарном нагревании от 298 К до T_1.

Необходимые для решения задачи данные возьмите из табл. А.1.

Таблица А.1

Данные для расчета

№ вар.	Реакция	А	T, К	T_1, К	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па
1	$2H_2 + CO = CH_3OH_{(ж)}$	H_2	800	350	250
2	$O_2 + 4HC1 = 2H_2O(ж) + 2C1_2$	O_2	750	650	13,33
3	$2N_2 + H_2O_{(ж)} = 4NH_3 + 3O_2$	N_2	455	450	506,25
4	$4NO + 6H_2O_{(ж)} = 4NH_3 + 5O_2$	NO	1000	900	405,3
5	$2CO_2 + S_{(ромб)} = SO_2 + 2CO$	CO_2	400	250	650
6	$3H_2 + CO = CH_4 + H_2O_{(ж)}$	H_2	500	350	350
7	$2CO + SO_2 = S_{(ромб)} + 2CO_2$	CO	900	700	133,3
8	$CO + C1_2 = COC1_{2(г)}$	CO	400	350	266,6
9	$SO_2 + O_2 = SO_{3\ (г)}$	SO_2	700	600	565,3
10	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O_{(ж)}$	CO_2	1200	1000	700
11	$3H_2 + C_6H_{6\ (ж)} = C_6H_{12}$	H_2	600	500	400
12	$CH_3CHO_{(г)} + H_2 = C_2H_5OH_{(ж)}$	CH_3CHO	500	450	172,25
13	$CO_2 + CaO = CaCO_3$	CO_2	1000	600	133,3
14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2\ Cl_{2(г)}$	SO_2	400	300	506,6
15	$C_2H_4 + H_2O_{(ж)} = C_2H_5OH_{(ж)}$	C_2H_4	400	300	1333

А.2. Химическое равновесие

Задача № 2

Для гетерогенной реакции, протекающей при постоянной температуре T (табл. А.2):

1) определите стандартное сродство веществ А и В при 298 К;

2) вычислите константы равновесия реакции K_P и K_C;

3) определите массу прореагировавшего твердого вещества А, если объем системы V, м^3, а исходное давление газа B равно P_1. Объемом твердой фазы можно пренебречь;

4) определите изменение энергии Гиббса, отнесенное к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ В и С соответственно равны P_2 и P_3, реакция протекает при температуре T, К, идеально обратимо.

Таблица А.2

Данные для расчета

№ вар.	Реакция (aA + bB = cC +dD)	T, К	$P_1 \cdot 10^{-2}$, Па	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па	$P_3 \cdot 10^{-2}$, Па	$V \cdot 10^3$, м^3
1	$C + 2H_2 = CH_4$	600	600	186	100	8
2	$C + 2H_2 = CH_4$	700	700	84	50	10
3	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	1000	68400	480	300	7
4	$2C + O_2 = 2CO$	773	10	705	800	2
5	$SnO_2 + 2H_2 = 2H_2O + Sn$	1073	500	0152	200	3
6	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	2000	68400	2050	1000	11
7	$SnO_2 + 2H_2 = 2H_2O + Sn$	973	400	167	200	8
8	$SnO_2 + 2CO = 2CO_2 + Sn$	1173	700	580	100	6
9	$SnS + H_2 = H_2S + Sn$	783	10	745	900	2
10	$Sn + 2H_2O = 2H_2 + SnO_2$	1073	50	690	800	3
11	$PbS + H_2 = H_2S + Pb$	783	5	755	900	7
12	$PbS + H_2 = H_2S + Pb$	973	10	745	800	3
13	$SnS + H_2 = H_2S + Sn$	1196	50	670	700	5
14	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	1800	68400	1290	800	9
15	$2C + O_2 = 2CO$	773	10	705	800	2

А.3. Электрическая проводимость

Задача № 3

1. Постройте график зависимости удельной и эквивалентной электропроводностей от разведения.
2. Проверьте, подчиняется ли водный раствор вещества *A* закону разведения Оствальда.
3. Если раствор вещества является раствором слабой кислоты или слабого основания, определите, при какой концентрации степень диссоциации вещества в растворе равна 0,1 и чему равно pH этого раствора.
4. Если раствор является сильной кислотой или основанием, вычислите для него pH при c = 0,1 кмоль/м^3 с учетом ионной силы раствора.
5. Для слабого электролита вычислите константу диссоциации $K_д$ и эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, не используя при этом данных о подвижности ионов.

6. Для сильного электролита на основании зависимости эквивалентной электропроводности от $\sqrt{c}$, которая выражается уравнением Кольрауша, рассчитайте эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении.

7. Для слабых кислот и оснований рассчитайте теплоту диссоциации при одной из температур.

Необходимые для решения задачи данные возьмите из табл. А.3.

Таблица А.3

Данные для расчета

№ вар.	*A*	λ_+, $Ом^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot м^2$	λ_-, $Ом^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot м^2$	*T*, К	*c*, моль/м^3	*R*, Ом·м
1	HF	35,0	5,4	298	0,1	3,53
				298	0,05	4,50
				298	0,03	6,36
				298	0,01	1,17
				298	0,005	1,62
				298	0,003	21,90
				298	0,001	45,10
		24,0	2,5	273	0,01	9,72
2	HCl	35,0	7,55	298	0,1	0,256
				298	0,05	0,501
				298	0,02	1,23
				298	0,01	2,43
				298	0,005	4,82
				298	0,002	11,90
				298	0,001	23,7
		24,0	4,14	273	0,01	3,89
3	HI	35,0	7,69	298	0,1	0,254
				298	0,05	0,50
				298	0,02	1,22
				298	0,01	2,43
				298	0,005	4,82
				298	0,002	12,1
				298	0,001	23,8
		31,5	6,65	281	0,1	0,289

Продолжение табл. А.3

№ вар.	*A*	λ_+, Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2	λ_-, Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2	*T*, К	*c*, моль/м^3	*R*, Ом·м
4	HCN	35,0	7,8	298	0,1	$3{,}1\cdot10^3$
				298	0,05	$4{,}37\cdot10^3$
				298	0,03	$5{,}84\cdot10^3$
				298	0,01	$1{,}01\cdot10^4$
				298	0,005	$1{,}43\cdot10^4$
				298	0,003	$1{,}83\cdot10^4$
				298	0,001	$3{,}09\cdot10^4$
		42,5	10,8	313	0,01	$0{,}53\cdot10^4$
5	HNO_2	35,0	6,2	298	0,1	4,32
				298	0,05	5,7
				298	0,03	7,5
				298	0,01	13,4
				298	0,005	20,4
				298	0,003	26,8
				298	0,001	52,7
		37,5	8,2	303	0,01	10,0
6	HNO_3	35,0	5,0	298	0,1	0,261
				298	0,05	0,514
				298	0,02	1,245
				298	0,01	2,470
				298	0,005	4,90
				298	0,002	12,1
				298	0,001	24,2
		46,5	9,45	323	0,01	1,83
7	HOCl	35,0	5,00	298	0,1	$9{,}27\cdot10^3$
				298	0,05	$1{,}39\cdot10^3$
				298	0,03	$1{,}81\cdot10^3$
				298	0,01	$3{,}12\cdot10^4$
				298	0,005	$4{,}56\cdot10^3$
				298	0,003	$5{,}56\cdot10^3$
				298	0,001	$1{,}0\cdot10^4$
		31,3	6,1	290	0,01	$1{,}31\cdot10^4$

Продолжение табл. А.3

№ вар.	*A*	λ_+, Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2	λ_-, Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2	*T*, К	*c*, моль/м^3	*R*, Ом·м
8	HIO_3	35,0	4,25	298	0,1	0,36
				298	0,05	0,645
				298	0,02	1,455
				298	0,01	2,78
				298	0,005	5,31
				298	0,002	1,32
				298	0,001	2,60
		31,5	3,39	291	0,1	0,397
9	$NaBrO_3$	5,01	5,6	298	0,1	1,17
				298	0,05	2,21
				298	0,02	5,24
				298	0,01	10,2
				298	0,005	20,0
				298	0,002	48,6
				298	0,001	95,2
		2,6	3, 1	273	0,01	18,9
10	KCNS	7,45	6,55	298	0,1	0,832
				298	0,05	1,6
				298	0,02	7,46
				298	0,005	14,5
				298	0,002	36,0
				298	0,001	71,4
		4,03	4, 17	273	0,01	13,4
11	$NaBrO_3$	7,35	5,6	298	0,1	0,982
				298	0,05	1,78
				298	0,02	4,24
				298	0,01	8,25
				298	0,005	16,3
				298	0,002	40.0
				298	0,001	79,2
		4,03	3,1	273	0,01	15,4
12	HCOOH	35,0	1,2	298	0,1	6,06
				298	0,05	8,91
				298	0,03	10,3
				298	0,01	18,2
				298	0,005	25,9
				298	0,003	35,8
				298	0,001	68,5
		31,5	4,7	273	0,01	18,9

Окончание табл. А.3

№ вар.	*A*	λ_+, $Ом^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot м^2$	λ_-, $Ом^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot м^2$	*T*, К	*c*, моль/м^3	*R*, Ом·м
13	CH_3COOH	35,0 30,0	4,1 3,1	298 298 298 298 298 298 298 288	0,1 0,05 0,03 0,01 0,005 0,003 0,001 0,01	19,6 27,6 34,8 61,0 87,0 $1,03\cdot10^2$ $1,85\cdot10^2$ 83,7
14	CH_3COONa	5,1 15,0	4,1 13,0	298 298 298 298 298 298 298 373	0,1 0,05 0,03 0,01 0,005 0,003 0,001 0,01	1,37 2,60 6,18 12,0 23,4 57,0 $1,13\cdot10^2$ 3,95
15	CH_3COOK	7,45 4,03	4,1 2,0	298 298 298 298 298 298 298 273	0,1 0,05 0,02 0,01 0,005 0,002 0,001 0,01	1,035 1,970 4,73 9,22 18,2 44,5 87,6 1,57

А.4. Электродвижущие силы. Электродные потенциалы

Задача № 4

Для окислительно-восстановительного элемента типа

Pt| A, B || C, D| Pt

по стандартным электродным потенциалам полуэлементов:

1) напишите уравнение и вычислите константы равновесия реакции окисления-восстановления;

2) вычислите ЭДС элемента при 298 К;

3) укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. Считайте, $a_{H_2O} = 1, a_{H_2} = 0{,}2$. Необходимые для решения задачи данные возьмите из табл. А.4.

Таблица А.4

№ вар.	*A*	*B*	*C*	*D*	a_A	a_B	a_C	a_D
1	MnO_4^-	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2	MnO_4^-	Mn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,005	0,015	0,001	0,03
3	MnO_4^-	Mn^{2+}	MnO_2	Mn^{2+}	0,009	0,014	0,001	0,07
4	MnO_4^-	Mn^{2+}	V^{3+}	V^{2+}	0,02	0,01	0,08	0,15
5	MnO_4^-	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,005	0,15	0,1	0,001
7	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^-$	Tl^{3+}	Tl^+	0,006	0,1	0,08	0,002
8	Co^{3+}	Co^{2+}	MnO_4	Mn^{2+}	0,1	0,006	0,01	0,007
9	Co^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,012	0,01	0,005	0,06
10	V^{3+}	V^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,016	0,007	0,001	0,1
11	H_3AsO_4	$HAsO_2$	MnO_2	Mn^{7+}	0,08	0,04	0,02	0,007
12	H_3AsO_4	$HAsO_2$	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0,01
13	Sn^{4+}	Sn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,06	0,008	0,04	0,003
14	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,1	0,05	0,02	0,01
15	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0,005

А.5. Кинетика химических реакций

Задача № 5

Определите порядок и константу скорости реакции, протекающей при заданной температуре *T*, К, пользуясь данными о ходе процесса во времени *t* (с начала реакции).

Необходимые для решения данные возьмите из табл. А.5.

Таблица А.5

№ вар.	Реакция	Время, мин	Результат контроля за ходом реакции, *a*	*T*, К
1	$2NCl_3(ж) \longrightarrow N_2+3Cl_2$ *a* – объем N_2, дм^3; Cl_2 поглощается	4 6 32 ∞	*a* $10\cdot10^{-3}$ $13\cdot10^{-3}$ $26\cdot10^{-3}$ $28{,}5\cdot10^{-3}$	298
2	$C_9H_5O_2Na+I_2 \longrightarrow C_7H_5IO_2Na$ *a* – объем 0,1 н Na_2SO_3, израсходованного на титрование 25 см^3 пробы	0 29 0 34,5	*a* 24,29 8,32 21,00 7	298
3	$Ru \longrightarrow RaA$ *a* – объем газа Ra, м^3	0 70 110 140 165 200 250 360 450 600 750	*a* $0{,}102\cdot10^{-6}$ $0{,}062\cdot10^{-6}$ $0{,}044\cdot10^{-6}$ $0{,}033\cdot10^{-6}$ $0{,}025\cdot10^{-6}$ $0{,}019\cdot10^{-6}$ $0{,}016\cdot10^{-6}$ $0{,}007\cdot10^{-6}$ $0{,}003\cdot10^{-6}$ $0{,}002\cdot10^{-6}$ $0{,}000\cdot10^{-6}$	293

Продолжение табл. А.5

№ вар.	Реакция	Время, мин	Результат контроля за ходом реакции	*T*, К
4	$2C_2H_5OH+Br_2 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5+4HBr$ Спирт в большом избытке *a* – концентрация брома, моль/дм^3	 0 4 6 10 15 0 4 10 15	*a* $4{,}24\cdot10^{-3}$ $3{,}14\cdot10^{-3}$ $2{,}49\cdot10^{-3}$ $2{,}24\cdot10^{-3}$ $1{,}78\cdot10^{-3}$ $8{,}14\cdot10^{-3}$ $6{,}10\cdot10^{-3}$ $4{,}45\cdot10^{-3}$ $3{,}73\cdot10^{-3}$	298
5	$H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$ В водном растворе: *a* − объем 0,01 н Na_2SO_3, израсходованного на титрование 2, 5 см^3 пробы	 0 11,5 27,1 42,6	*a* 23,89 19,30 14,50 10,95	303
6	$K_2S_2O_8+KI = 2K_2SO_4+I_2$ *a* − объем 0,01 н $Na_2S_2O_3$, израсходованного на титрование 25 см^3 пробы	 9 16 52 ∞	*a* 4,52 7,80 14,19 20,05	298
7	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2; *a* – объем O_2, см^3	 20 40 60 80 100 ∞	*a* 11,4 19,9 23,9 27,2 29,5 34,75	313
8	H_2O_2 в присутствии коллоидной платины разлагается с выделением O_2 *a* – объем O_2, см^3	 10 30 ∞	*a* 3,3 8,1 15,6	303

Окончание табл. А.5

№ вар.	Реакция	Время, мин	Результат контроля за ходом реакции	T, К
9	$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ a – объем O_2, см^3	 0 184 319 526 867 1198 1877 2315 3144	a 2,33 2,08 1,91 1,67 1,36 1,11 0,72 0,55 0,34	298
10	$C_{12}H_{22}O_{22} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ c – концентрация сахара в данный момент, моль/дм^3; c_0 – начальная концентрация – 0,65 моль/дм^3	 0 1435 4315 7070 11360 14170 16935 19815 29925	c/c_0 1 1,081 1,266 1,464 1,830 2,117 2,466 2,857 4,962	298

А.6. Зависимость скорости реакции от температуры

Задача № 6

По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определите энергию активации, константу скорости при температуре T_3, температурный коэффициент скорости и количество вещества, израсходованное за время t, если начальная концентрация равна c_0. Учтите, что порядок реакции и молекулярность совпадают.

Необходимые для решения данные возьмите из табл. А.6.

Таблица А.6

№ вар.	Реакция	T_1, К	k_1, мин$^{-1}$·моль$^{-1}$	T_2, К	k_2, мин$^{-1}$·моль$^{-1}$	T_3, К	t, мин	c_0, моль/дм^3
1	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	574	0,0856	497	0,00036	483	60	0,09
2	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	550	0,0159	524	0,0026	568	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	599	0,00146	672	0,0568	648	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	683	0,0659	716	0,375	693	27	1,83
5	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	456	$0{,}942 \cdot 10^{-6}$	700	$0{,}31 \cdot 10^{-2}$	923	17	2,38
6	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	628	$0{,}809 \cdot 10^{-4}$	780	0,1059	976	18	1,87
7	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	525	47059	1251	1073	1423	45	2,83
8	$2NO_2 \longrightarrow 2N_2 + O_2$	986	6,72	1165	977	1053	65	1,75
9	$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$	298	0,00203	288	$0{,}475 \cdot 10^{-3}$	338	32	0,93
10	$PH_3 \longrightarrow P(г) + 3/2H_2$	953	0,0183	918	0,0038	988	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$	552	$0{,}6090 \cdot 10^{-6}$	593	$0{,}132 \cdot 10^{-2}$	688	35	2,5
12	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	288	$0{,}31 \cdot 10^{-3}$	313	$0{,}815 \cdot 10^{-2}$	303	89	3,85

Окончание табл. А.6

№ вар.	Реакция	T_1, К	k_1, мин$^{-1}$·моль$^{-1}$	T_2, К	k_2, мин$^{-1}$·моль$^{-1}$	T_3, К	t, мин	c_0, моль/дм^3
13	$COCl_2 \longrightarrow CO_2 + Cl_2$	655	$0{,}53 \cdot 10^{-2}$	745	$67{,}6 \cdot 10^{-2}$	698	98	0,8
14	$C_2H_5ONa + CH_3I \longrightarrow$ $C_2H_5OCH_3 + NaI$	273	0,0336	303	2,125	288	10	0,87
15	$CH_3ClCOOH + H_2O \longrightarrow$ $CH_2OHCOOH + HCl$	353	$0{,}222 \cdot 10^{-4}$	403	$0{,}237 \cdot 10^{-2}$	423	26	0,50

Приложение Б

Задания контрольной работы по коллоидной химии

Варианты контрольной работы по коллоидной химии приведены в табл. Б.1.

Таблица Б.1

Таблица вариантов контрольной работы

№ варианта	Номера заданий									
1	1	12	23	34	45	56	67	78	89	100
2	2	13	24	35	46	57	68	79	90	101
3	3	14	25	36	47	58	69	80	91	102
4	4	15	26	37	48	59	70	81	92	103
5	5	16	27	38	49	60	71	82	93	104
6	6	17	28	39	50	61	72	83	94	105
7	7	18	29	40	51	62	73	84	95	106
8	8	19	30	41	52	63	74	85	96	107
9	9	20	31	42	53	64	75	86	97	108
10	10	21	32	43	54	65	76	87	98	109
11	11	22	33	44	55	66	77	88	99	110

1. Что такое дисперсные системы, и из чего они состоят?
2. Что такое удельная поверхность, и как ее рассчитать?
3. По каким признакам можно классифицировать дисперсные системы?
4. Опишите методы получения дисперсных систем, химические методы получения золей и механизм образования новой фазы при конденсации?
5. Что такое дисперсность, и как ее рассчитать?
6. Что такое численная, массовая и объемная концентрация частиц дисперсной фазы, и как они связаны между собой?
7. В чем особенности коллоидных растворов как высокодисперсных систем?
8. Как изменяются свойства дисперсных систем в зависимости от дисперсности?
9. Как характеризуется распределение частиц дисперсной фазы по размерам? Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными?
10. Что такое пептизация?

11. Как привести размеры частиц неправильной формы к среднему и эквивалентному размеру?

12. Определите дисперсность частиц дисперсной фазы, размер которых составляет 4, 20, 30 мкм. Плотность вещества дисперсной фазы равна $1{,}1 \cdot 10^3$ кг/м^3.

13. Определите удельную поверхность частиц дисперсной фазы, размер которых составляет 6, 15, 35 мкм. Плотность вещества дисперсной фазы равна $0{,}9 \cdot 10^3$ кг/м^3.

14. Определите объем дисперсной фазы, если общий объем дисперсной системы составляет 1 дм^3, а содержание дисперсной фазы составляет 3,2 %.

15. Определите объем дисперсной фазы, если общий объем дисперсной системы составляет 2 дм^3, а содержание дисперсной фазы составляет 5,8 %.

16. Массовая концентрация пыли в воздухе составляет 4,2 мг/м^3. Определите численную концентрацию пыли, если средний диаметр частиц составляет 3,7 мкм, а их плотность $1{,}1 \cdot 10^3$ кг/м^3.

17. Массовая концентрация взвешенных частиц в сбросной воде составляет 5 мг/м^3. Определите численную концентрацию взвешенных частиц, если их средний диаметр составляет 10 мкм, а их плотность равна $1{,}2 \cdot 10^3$ кг/м^3.

18. Средний диаметр частиц пыли равен 5 мкм, а их массовая концентрация в воздухе составляет 10 мг/м^3. Определите численную концентрацию пыли.

19. Вычислите удельную поверхность угольной пыли с диаметром частиц (d) = $8 \cdot 10^{-5}$ м; плотность угля (ρ) = $1{,}8 \cdot 10^3$ кг/м^3.

20. Диаметр взвешенных частиц в воде составляет $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ м, плотность воды (ρ) = $2{,}0 \cdot 10^3$ кг/м^3. Определите удельную поверхность взвешенных частиц.

21. Назовите оптические показатели коллоидных систем.

22. Назовите оптические показатели истинных растворов.

23. Дайте классификацию способов получения дисперсных систем.

24. Какие системы называют лиофильными, какие – лиофобными?

25. Как осуществляется диспергирование твердых тел и жидкости?

26. Что такое степень диспергирования?

27. Каковы основные условия зарождения новой фазы?

28. Где применяют полупроницаемые мембраны?

29. Что общего и в чем различие между диализом и электродиализом?

30. Как производится очистка растворов с помощью обратного осмоса, диализа и ультрафильтрации?

31. Каковы особенности и преимущества мембранной технологии?

32. Как изменяется энергия Гиббса и химический потенциал в процессе образования новой фазы?

33. В чем заключаются особенности равновесия концентрации электролитов, разделенных полупроницаемой мембраной (равновесие Доннана)?

34. Определите работу адгезии для самопроизвольного диспергирования одного вещества в другом, если работа когезии $W_к$ диспергируемого вещества равна 120 мДж/м^2.

35. Определите линейную степень диспергирования при дроблении твердого топлива, если размер его частиц, приведенный к эквивалентному диаметру, равен соответственно 100 и 200 мкм.

36. Эквивалентный диаметр твердых частиц составляет 50 мкм. Определите поверхностную степень диспергирования.

37. Определите объемную степень диспергирования частиц, если их эквивалентный диаметр равен 3 мкм.

38. Определите работу адгезии при самопроизвольном диспергировании одного вещества в другом, если работа когезии – $W_к$ диспергируемого вещества равна 80 мДж/м^2.

39. Рассчитайте равновесную работу адгезии, если $\sigma_{жг}$ = 12 мДж/м^2, а θ=23° для 3 % раствора эфиров сахарозы.

40. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу, если краевой угол смачивания θ = 120°, а поверхностное натяжение ртути $\sigma_{ртути}$ = 485 мДж/м^2.

41. Определите коэффициент растекания ртути на стекле, если θ = 120°, $\sigma_{ртути}$=485 мДж/м^2.

42. Рассчитайте работу адгезии для воды на фторопласте, если $\sigma_{жг}$ = 72 мДж/м^2.

43. Рассчитайте работу адгезии для глицерина и бензола на фторопласте, если $\sigma_{жг}$ соответственно равны 63 и 28 мДж/м^2.

44. Рассчитайте работу когезии на границе глицерина с воздухом на фторопласте, если поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ = 28 мДж/м^2.

45. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы в золе $Fe(OH)_3$, стабилизатор FeOCl.

46. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, стабилизатор $K_4[Fe(CN)_6]$.

47. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, стабилизатор $FeCl_3$.

48. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя $Cu_2[Fe(CN)_6]$, стабилизатор $K_4[Fe(CN)_6]$.

49. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя MnO_2, стабилизатор $KMnO_4$.

50. Напиите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя AgJ, стабилизатор $AgNO_3$.

51. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя AgJ, стабилизатор KJ.

52. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя $Al(OH)_3$, стабилизатор $AlCl_3$.

53. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя SiO_2, стабилизатор H_2SiO_3.

54. Напишите формулу мицеллы золя и определите знак заряда коллоидной частицы золя Au, стабилизатор $KAuO_2$.

55. Отразите строение мицелл $Fe(OH)_3$, AgJ, SiO_2 и укажите, где возникает граница скольжения фаз при электрофорезе.

56. Вязкость глицерина при 67 °С равна 0,001 Па·с. Какова величина среднего смещения частицы глицерозоля радиусом 100 мкм в течение 10 с.

57. Определите коэффициент диффузии глицерозоля при температуре 67 °С, если величина его среднего смещения за 10 с равна $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ см.

58. Вычислите коэффициент диффузии частиц с эффективным радиусом 20 мкм при 20 °С и вязкости воздуха $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

59. Гидрозоль сернистого мышьяка содержит 7,2 гр Al_2S_3 в 1 дм^3. Средний диаметр частиц составляет 20 мкм. Вычислите частичную концентрацию гидрозоля и его осмотическое давление при 0 °С, если плотность твердого Al_2S_3 = 2,8 г/см^3.

60. Определите давление, необходимое для обратного осмоса через мембрану раствора глюкозы концентрацией 0,5 кмоль/м^3, если перепад давления ΔP составляет $4 \cdot 10^5$ Па. Размер молекул глюкозы равен 1 нм, а ее плотность $1{,}2 \cdot 10^3$ кг/м^3 при 293 К.

61. Рассчитайте средний сдвиг капель эмульсии радиусом 10 нм за τ = 4 с при 293 К и вязкости $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

62. Мицеллы мыла имеют радиус 12,5 нм. Определите коэффициент диффузии мицелл при 313 К, если $\eta_{воды} = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

63. Определите размер частиц яичного альбумина, находящихся в воде при 298 К, если D (коэффициент диффузии) = $7{,}8 \cdot 10^{-11}$ м^2/с, $\eta_{H_2O} = 10^{-3}$ Па·с.

64. Определите осмотическое давление угольной пыли при 293 К, если ее концентрация $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ кг/м^2, средний радиус частиц 50 мкм, а плотность $1{,}8\ 10^3$ кг/м^3.

65. Определите размер твердых взвешенных частиц в воде при 300 К, если D (коэффициент диффузии) = $6{,}0 \cdot 10^{-10}$ м^2/с, $\eta_{H_2O} = 10^{-2}$ Па·с.

66. Определите коэффициент диффузии частиц в воде при 298 К, если $\eta_{H_2O} = 10^{-2}$ Па·с, а размер частиц составляет 3 нм.

67. Как рассчитывается толщина адсорбционного и диффузионного слоев противоионов?

68. Для частиц каких размеров являются типичными различные электрокинетические явления?

69. Электрокинетический потенциал частиц золя равен 50 мВ. Определите скорость электрофореза частиц золя сферической формы, если относительная диэлектрическая проницаемость среды ε = 54,8, а внешняя ЭДС = 120 В, при расстоянии между электродами n = 40 см, вязкость среды $\eta = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

70. Определите скорость электрофоретической подвижности частиц золя, если электрокинетический потенциал частиц золя равен 100 мВ, а скорость электрофореза = $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ м/с. Расстояние между электродами равно 35 см, а внешняя ЭДС=110 В.

71. Рассчитайте ζ-потенциал коллоидов 20 % раствора сахарозы при градиенте внешнего электрического поля 400 В/м, относительной диэлектрической проницаемости ε = 69,4 и вязкости $\eta = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Па·с и скорости электрофореза ν = 13,5 мкм/с.

72. Определите значение потенциала течения, если через пленку продавливается 42,4 % раствора спирта при условиях: $\Delta P = 20 \cdot 10^{-2}$ Па, удкльная электропроводимость æ = $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ См·м$^{-1}$, относительная диэлектрическая проницаемость ε = 41,3, вязкость $\eta = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал $\zeta = 6 \cdot 10^{-3}$ В.

73. Рассчитайте электрокинетический потенциал золя в спирте, если скорость электрофореза $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ см/с, градиент внешнего поля 3 В/см, вязкость раствора $\eta = 6{,}12 \cdot 10^{-8}$ Па.

74. Определите ζ-потенциал при протекании 0,01 М раствора KCl через керамический фильтр при избыточном давлении $\Delta P = 3{,}1\cdot10^4$ Па и потенциале течения $E_\tau = 1{,}2\cdot10^{-2}$ В при 298 К и вязкости раствора $\eta = 8{,}94\cdot10^{-4}$ Па·с, удельной электропроводимости æ = 0,141 См·м$^{-1}$, относительной диэлектрической проницаемости ε = 78,5.

75. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц гидрозоля, если ζ-потенциал частиц = 50 мВ, разность потенциалов = 180 В, расстояние между электродами 30 см, η = 0,01 Па, относительная диэлектрическая проницаемость = 81.

76. Определите ζ-потенциал частиц латекса, если смещение границы при электрофорезе составляет $2{,}5\cdot10^{-2}$ м за 60 мин. Напряжение равно 115 В, а расстояние между электродами 0,4 м.

77. Рассчитайте ζ-потенциал частиц фторопласта в диметилформамиде, если смещение границы при электрофорезе составило $1{,}2\cdot10^{-2}$ м за 40 мин. Напряжение равно 100 В, а расстояние между электродами 0,3 м.

78. Какую часть от абсолютной адсорбции составляет избыточная адсорбция, если в результате адсорбции концентрация адсорбата возросла в 17 раз?

79. Как соотносится адсорбция, выраженная в моль/м^2 и моль/кг на порошке с диаметром частиц 70 мкм и плотностью $1{,}25\cdot10^3$ м^3/кг?

80. Энергия связи между адсорбатом и адсорбентом составляет 215 кДж/моль. Какой вид адсорбции имеет место?

81. Твердое тело поместили в газовую среду. Химический потенциал вещества в объемной фазе газовой среды μ_i^v меньше химического потенциала на поверхности твердого тела μ_i^B. Какой процесс будет протекать – адсорбция или десорбция?

82. При какой концентрации поверхностное натяжение валериановой кислоты будет равно 52,1 мДж/м^2, если при 273 К коэффициенты уравнения Шишковского $a = 14{,}72\cdot10^{-3}$, $b = 10{,}4$?

83. При 293 К и концентрации пропионовой кислоты 0,1 кмоль/м^3 коэффициенты уравнения Шишковского $a = 12{,}8\cdot10^{-3}$, $b = 7{,}16$. Определите адсорбцию и поверхностную активность.

84. Предельная адсорбция валериановой кислоты равна $4\cdot10^{-6}$ моль/м^2. Рассчитайте коэффициенты уравнения Шишковского, если известно, что раствор валериановой кислоты концентрации 4 ммоль/дм^3 при 293 К снижает поверхностное натяжение на 2 мДж/м^2.

85. Определите по уравнению Ленгмюра адсорбцию пропионовой кислоты, поверхностное натяжение раствора которой равно 55,6 мДж/м^2. Концентрация кислоты в растворе 0,5 моль/л, коэффициент в уравнении Ленгмюра 7,73 дм^3/моль, поверхностное натяжение воды при 295 К – 71,96 мДж/м^2.

86. Определите сколько микропор приходится на 1 кг активированного угля, учитывая, что микропоры имеют цилиндрическую форму (диаметр 1,2 нм, высота 1,7 нм).

87. Объем микропор цеолита составляет 0,235 см^3/г. Определите, сколько воздуха можно полностью очистить от диоксида углерода CO_2, концентрация которого 65 %, используя 100 г цеолита. Плотность воздуха равна 1,293 кг/м^3, диоксида углерода 1,977 кг/м^3, степень заполнения пор α = 45 %.

88. Во сколько раз возрастает удельная поверхность частиц активированного угля ($B_{\text{уд}}^{\text{а.у}}$) диаметром а = 65 мкм за счет пор, если его удельная поверхность равна $3{,}2 \cdot 10^5$ м^2/кг, а плотность угля $0{,}47 \cdot 10^3$ мг/м^3.

89. Определите осмотическое давление при 293 К водного раствора желатина, имеющего массовую концентрацию 2,5 кг/м^3. Молекулярная масса продукта равна 104600, а коэффициент b = 0,69.

90. Молекулярная масса фторопласта равна 78000, коэффициент b = 0,4. Определить осмотическое давление при 293 К диметилформамидной дисперсии фторопласта.

91. Молекулярная масса полиакрилонитрила при различных концентрациях его в растворе дифенилформамида равна 293 К 75000 и 39100, а характеристическая вязкость соответственно 0,299 и 0,110. Определить коэффициенты K и а в уравнении: $[\eta] = K\bar{\mathrm{M}}^{a}$, $\lg[\eta] = \lg K + a\lg\overline{\mathrm{M}}$.

92. Определите степень набухания желатина в воде, если масса вещества до набухания m_0 = $1{,}09 \cdot 10^{-3}$ кг, а максимальное количество поглощенной воды $V_{\text{ж}}$ составляет $21{,}12 \cdot 10^{-6}$ м^3; количество поглощенной воды при 291 К за 50 мин равно $6{,}05 \cdot 10^{-6}$ м^3.

93. Определите константу скорости набухания желатина в воде при 291 К за 100 мин, если максимальная степень набухания a_∞ = 19,38, а степень набухания за 100 мин составила 9,60 (960 %).

94. Рассчитайте массу поглощенной воды при набухании желатина за 300 мин, если константа скорости набухания равна $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, а предельная масса поглощенной жидкости составляет 0,334 кг.

95. Определите интегральную теплоту набухания желатина в воде, если масса поглощенной воды составляет 0,103 кг, коэффициенты А = 87,4, В = 0,384.

96. Определите дифференциальную теплоту набухания желатина в воде при поглощенной массе воды 0,05 кг, коэффициенты А = 87,4, В = 0,384.

97. Рассчитайте массу поглощенной воды при набухании целлюлозы за 100 мин, если константа скорости набухания $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, а предельная масса поглощенной жидкости составляет 0,20 кг.

98. Определите интегральную теплоту набухания целлюлозы в воде, если масса поглощенной воды составляет 0,10 кг, коэффициенты A = 61,2, B = 0,12.

99. Определите дифференциальную теплоту набухания целлюлозы в воде, если масса поглощенной воды составляет 0,08 кг, коэффициенты A = 61,2, B =0,12.

100. Какие признаки являются характерными для коллоидных ПАВ?

101. Что представляет собой мицелла коллоидных ПАВ?

102. Как классифицируются водорастворимые коллоидные ПАВ?

103. Какими факторами определяются активность анионных, катионных и неионогенных ПАВ?

104. В чем заключаются особенности мицеллообразований в растворах ПАВ?

105. Как изменяются поверхностные и объемные свойства водных растворов ПАВ в зависимости от их концентрации?

106. В чем заключается процесс солюбилизации?

107. Перечислите стадии моющего действия.

108. Почему в растворах коллоидных ПАВ происходит дробление твердых и масляных частиц загрязнений?

109. Что такое моющее средство, и какие компоненты входят в его состав?

110. В каких процессах проявляются объемные свойства коллоидных ПАВ?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Сироткина Лилия Витальевна

ХИМИЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Кафедра химии и водородной энергетики КГЭУ

Редактор *Е. С. Дремичева*
Компьютерная верстка *Т. И. Лунченковой*

Подписано в печать 14.12.2020. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 5,62. Заказ № 333/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51