

**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ  
ХИМИЯ**

**Учебно-методические указания по изучению  
дисциплины  
и выполнению контрольных работ**

**НОВОСИБИРСК 2022**

УДК 543 (076.1)  
ББК 24.4, я 7

Кафедра химии

Составитель:

*Ю.И. Коваль*, канд. биол. наук, доц.

Рецензент:

канд. хим. наук, доц. *А.С. Хомченко* (НГПУ)

**Физическая и коллоидная химия:** уч.- метод. указания по изучению дисциплины и выполнению контрольных работ / Новосиб. гос. аграр. ун-т; Агроном. фак.; сост.: Ю.И. Коваль. – Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2022. – 104с.

Учебно- методические указания содержат теоретические материалы и задания для выполнения контрольных работ по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Предназначены для студентов Биолого-технологического факультета *заочной формы обучения*, обучающихся по направлению подготовки:

19.03.04 *Технология продукции и организация общественного питания.*

Утверждены и рекомендованы к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 1 от 18 января 2022 г.)

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2022.

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящие учебно- методические указания составлены в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов и рабочими программами по физической и коллоидной химии для студентов *заочной формы* обучения по направлениям подготовки:

19.03.04 *Технология продукции и организация общественного питания.*

Предназначены для самостоятельной работы и проверки знаний теоретического и практического курсов по основным разделам дисциплины «Физическая и коллоидная химия». В них включены примеры решения типовых задач по основным разделам изучаемой дисциплины, а так же задачи и упражнения для выполнения контрольной работы.

Представлен список рекомендуемой литературы.

В приложении приведены справочные материалы, необходимые для решения контрольных задач.

К написанию контрольной работы следует приступать после изучения соответствующего раздела теоретического курса. Выполнение контрольной работы является одним из обязательных условий для получения допуска к зачету.

## НОМЕРА ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	6,18,26, 40,41, 55,65, 75,81	3,15,29 37,48, 58,67, 78,82	10,11,22 31,45, 51,70, 71,83	1,13,21 35,46 59,69, 80,84	5,17,27 39,50, 56,65, 76,85	7,19,25 34,42 54,63, 74,86	9,12,23 32,44, 52,61, 72,87	4,16,28 38,49, 57,66, 77,88	2,14,30 36,47, 60,68, 79,89	8,20,24 33,43, 53,62, 73,90
1	7,17,24 35,47, 53,65, 74,91	4,14,27 38,44, 60,68, 77,92	1,11,30 33,41, 55,61, 80,93	2,12,29 40,42, 58,70, 79,94	6,16,25 36,46, 52,66, 75,95	8,18,23 34,48, 52,64, 73,96	10,20,21 31,50, 51,62, 71,97	5,15,26 37,45, 51,67, 76,98	3,13,28 39,43, 59,69, 78,99	9,19,22 32,49 54,63, 72,100
2	8,16,25 34,50, 52,64, 73,101	5,13,28 37,47, 59,70, 76,102	2,20,21 32,44, 56,62, 79,103	3,11,30 39,45, 57,68, 78,104	7,15,26 35,49, 51,67, 74,105	9,17,24 33,44, 53,65, 72,106	1,19,22 33,43, 54,63, 80,107	6,14,27 36,48, 60,66, 75,108	4,12,29 38,46, 58,69, 77,109	10,18, 23,31, 42,55, 61,71, 110
3	9,20,28 33,46, 51,70,72, 111	6,17,23 36,42, 58,65, 75,112	3,12,27 32,50, 54,64, 78,113	4,15,22 38,44, 56,67, 77,114	8,18,29 34,45, 60,69, 73,115	10,14, 24,31, 47,55, 61,71, 116	2,11,26 40,49, 53,63, 79,117	7,18,30 35,41, 59,68, 74,118	5,16,21 37,43, 57,66, 76,119	1,13,25 39,48, 52,62, 80,120
4	10,17, 25,31, 35,60, 61,71, 121	7,14,21 35,41, 57,64, 74,122	4,20,29 40,49, 53,70, 71,123	5,18,23 37,43, 55,66, 76,124	9,16,30 33,47, 56,62, 72,125	1,12,26 32,46, 54,67, 80,126	3,11,28 39,48, 52,69, 78,127	8,15,24 34,44, 58,63, 73,128	6,13,22 36,42, 56,65, 75,129	2,19,27 38,50, 51,68, 79,130
5	1,14,21 32,48, 59,69, 80,131	8,17,30 34,43, 56,63, 73,132	5,11,25 39,48, 58,67, 76,133	6,20,28 36,42, 54,65, 75,134	10,15, 26,31, 44,58, 61,75, 135	2,13,22 40,45, 60,68, 79,136	4,12,24 38,49, 53,66, 77,137	9,18,29 33,46, 57,62, 72,138	7,16,27 35,41, 55,64, 74,139	3,19,23 37,47, 53,70, 78,140
6	2,14,27 39,49, 58,69, 79,141	9,13,22 33,50, 55,62, 72,142	6,20,28 38,47, 57,66, 75,143	7,11,24 35,41, 53,64, 74,144	1,15,21 32,48, 57,70, 80,145	3,17,25 36,44, 59,69, 78,146	5,19,29 37,46, 58,65, 76,147	10,16, 27,31, 43,56, 61,71, 148	8,12,23 34,42, 54,63, 73,149	4,18,26 40,45, 60,67, 77,150
7	3,13,23 36,42, 57,62, 78,151	10,19, 28,39, 49,54, 61,71, 152	7,11,26 31,46, 58,65, 74,153	8,14,30 34,47, 52,63, 73,154	2,12,22 37,43, 56,61, 79,155	4,16,27 35,41, 58,63, 77,156	6,18,25 32,44, 60,66, 75,157	1,20,21 38,50, 55,70, 80,158	9,15,29 40,48, 53,62, 72,159	5,17,24 33,45, 59,64, 76,160
8	4,15,26 37,45, 56,67, 77,161	1,18,24 39,50, 53,66, 80,162	8,19,30 36,41, 60,68, 73,163	9,12,25 33,48, 51,62, 72,164	3,14,23 38,46, 55,63, 78,165	5,20,21 39,44, 57,70, 76,166	7,13,27 35,42, 59,64, 74,167	2,17,22 32,47, 54,64, 79,168	10,11, 29,31, 49,52, 61,71, 169	6,16,28 34,43, 58,65, 75,170
9	5,18,22 38,45, 55,66, 76,171	2,16,25 40,48, 58,69, 79,172	9,15,23 33,44, 51,62, 72,173	10,13, 30,32, 49,60, 61,71, 174	4,11,28 40,47, 56,67, 77,175	6,19,29 37,41, 54,65, 75,176	8,14,30 36,43, 52,63, 73,177	3,20,28 39,46, 57,68, 78,178	1,17,24 31,50, 59,70, 80,179	7,12,21 35,42, 53,64, 74,180

## **РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ РАБОТ**

Перед выполнением контрольной работы необходимо:

1. Предварительно повторить (изучить) теоретический материал по соответствующей теме, используя конспекты лекций, учебники и методические пособия.
2. Контрольные работы выполняют в отдельных тетрадях, четко указывают фамилию, имя и отчество студента, название факультета, направление подготовки, курс, номер группы и номер варианта.
3. При оформлении работ необходимо соблюдать порядок блоков и заданий, полностью переписывать задания и давать четкие развернутые ответы. Указывать требуемые схемы химических реакций с условиями их проведения и названиями образующихся веществ.

### **Критерии оценки контрольных работ**

«Зачтено» – выполнено 60–100% заданий (6–9 заданий)\*;  
«Не зачтено» < 60 % (< 6 заданий)\*.

Для учета результатов контрольной работы в балльно-рейтинговой системе 1 зачетное задание эквивалентно 1 баллу.

---

\* Количество необходимых для выполнения заданий приведено с учетом исчерпывающего и грамотного ответа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### *Основной*

*Луков В.В.* Физическая химия: учебник / В.В. Луков, А.Н. Морозов; Южный федеральный университет. – 2-е изд., расшир. и доп. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2018. – 238 с. (ЭБС Инфра М URL: <https://znanium.com/catalog/product/1039768>).

*Бондарева Л.П.* Физическая и коллоидная химия: учебное пособие / Л.П. Бондарева. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. – 287 с. (ЭБС Лань: URL: <https://e.lanbook.com/book/143258>)

### *Дополнительный*

*Зарубин Д.П.* Физическая химия: учебное пособие / Д.П. Зарубин. – Москва: ИНФРА-М, 2019. – 474 с. (ЭБС Инфра М URL: <https://znanium.com/catalog/product/1009295>).

*Демина О.В.* Коллоидная химия: учебное пособие / О.В. Демина. – Красноярск: КрасГАУ, 2018. – 164 с. (ЭБС Лань URL: <https://e.lanbook.com/book/187052>)

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ИЗУЧЕНИЮ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ  
ДИСЦИПЛИНЫ  
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»  
И  
ВОПРОСЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ**

**I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Химическая термодинамика исследует закономерности превращений энергии в химических процессах. Она изучает движущие силы химических реакций, их направление и возможности реального осуществления в данных условиях, а также их энергетические характеристики. Химическая термодинамика базируется на трех законах (началах). Законы термодинамики представляют собой обобщение многовекового опыта человечества и являются постулатами.

**1.1. Основные термодинамические понятия**

Термодинамика основана на строгих понятиях: «система», «состояние системы», «функции состояния системы».

**Термодинамической системой** называют любой объект, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц и отделенных от других объектов реальной или воображаемой граничной поверхностью. Объекты природы, не входящие в систему, называют **окружающей средой**.

Термодинамические системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой подразделяют на три типа:

– *изолированные* – системы не обмениваются с окружающей средой ни массой, ни энергией ( $\Delta m = 0$ ,  $\Delta E = 0$ );

– *закрытые* – системы обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются массой ( $\Delta m = 0$ ,  $\Delta E \neq 0$ );

– *открытые* – системы обмениваются с окружающей средой и массой, и энергией ( $\Delta m \neq 0$ ,  $\Delta E \neq 0$ ).

Обмен энергией может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением ( $p$ ), температурой ( $T$ ), концентрацией ( $C$ ). При изменении параметров меняется состояние системы, осуществляется процесс.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме, процесс называется *изохорным* ( $\Delta V = 0$ ); при постоянном давлении – *изобарным* ( $\Delta p = 0$ ); при постоянной температуре – *изотермическим* ( $\Delta T = 0$ ); при постоянных давлении и температуре – *изобарно-изотермическим*.

### ***Термодинамические функции состояния системы***

Термодинамические свойства системы – это свойства, изменение которых не зависит от пути процесса. Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния, называемых *характеристическими*. Наиболее используемые характеристические функции: внутренняя энергия ( $U$ ), энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ), энергия Гиббса ( $G$ ).

***Внутренняя энергия ( $U$ )*** включает все виды энергии системы: энергию движения молекул, атомов, ядер и других частиц, а также их потенциальную энергию. Она представляет способность системы совершать работу или передавать тепло. Внутреннюю энергию нельзя измерить, но можно определить ее изменение ( $\Delta U$ ) при переходе из одного состояния в другое:  $\Delta U = U_2 - U_1$ , где  $U_2$  и  $U_1$  внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Изменение внутренней энергии в процессе можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой энергией в форме теплоты ( $Q$ ) и работы ( $W$ ).

Количественные соотношения между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает *первый закон (начало) термодинамики*:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (1)$$

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V \quad (2)$$

Теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой. Первый закон термодинамики является следствием выражения закона сохранения энергии, согласно которому энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме ( $\Delta V=0$ ), тогда из математического выражения первого начала термодинамики (2) следует:

$$\Delta Q_V = \Delta U \quad (3)$$

Из выражения (3) вытекает термодинамическое определение: внутренняя энергия – функция состояния, увеличение которой равно теплоте  $Q_V$ , полученной системой в изохорном процессе.

## 1.2. Энтальпия системы и ее изменение

Если на систему не действуют никакие другие силы кроме постоянного давления, т.е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения  $W = p \Delta V$ , то

$$Q_P = \Delta U + p \Delta V \quad (4)$$

Подставив  $\Delta U = U_2 - U_1$ , получим:

$$Q_P = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (5)$$

Сумму  $(U + pV)$  называют энтальпией, обозначают  $H$ .

$$H = U + pV$$
$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что энтальпия – функция состояния, увеличение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.

### *Закон Гесса*

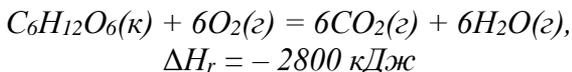
*Тепловым эффектом химической реакции* называют максимальное количество тепла, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или давлении.

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии в химических реакциях, называется *термохимией*. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие изменения энтальпии, называются *термохимическими*.

Химические реакции, при протекании которых во внешнюю среду выделяется теплота и происходит уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H_r < 0$ ), называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых система поглощает теплоту извне и энтальпия возрастает ( $\Delta H_r > 0$ ), называются *эндотермическими*.

Например, окисление глюкозы происходит с выделением большого количества теплоты  $\Delta H = -2800$  кДж, т.е. этот процесс – экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде:



В термохимических уравнениях указывают агрегатные состояния веществ: газообразное (г), жидкое (ж), кристаллическое (к), раствор (р).

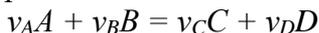
Для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов этих реакций. На основе таких расчетов может быть предсказана энергетика без проведения эксперимента.

*Энтальпией образования ( $\Delta H_f$ )* (formation – образование) соединения называют изменение энтальпии системы,

сопровождающее образование 1 моль соединения из простых веществ. Энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ( $p = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ), энтальпию образования называют стандартной, обозначают  $\Delta H_f^\circ$ , измеряют в кДж/моль; энтальпию реакции в стандартных условиях обозначают  $\Delta H_r^\circ$ .

В 1840 г. Г.И. Гесс сформулировал **закон**: при постоянных давлении и температуре изменение энтальпии при образовании продуктов из данных реагентов не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты, а определяется начальным и конечным состоянием веществ. Закон Гесса рассматривают как следствие первого начала термодинамики.

В термохимических расчетах чаще применяется следствие из закона Гесса: изменение энтальпии реакции равно алгебраической сумме энтальпий образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования стехиометрического количества реагентов. Для реакции, представленной в общем виде:



Следствие из закона Гесса запишется с помощью равенства:

$$\Delta H_r^\circ = v_C \Delta H_f^\circ(C) + v_D \Delta H_f^\circ(D) - v_B \Delta H_f^\circ(B) - v_A \Delta H_f^\circ(A)$$

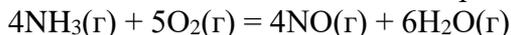
**Энтальпия сгорания ( $\Delta H_c^\circ$ )**. Для органических веществ не всегда удается определить энтальпию образования, для них определяют энтальпию сгорания. **Энтальпией сгорания ( $\Delta H_c^\circ$ )** называют тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества до высшего оксида в стандартных условиях.

Изменение энтальпии реакции равно алгебраической сумме энтальпий сгорания стехиометрического количества исходных веществ за вычетом алгебраической суммы энтальпий сгорания стехиометрического количества продуктов реакции.

$$\Delta H_r^\circ = v_A \Delta H_c^\circ(A) + v_B \Delta H_c^\circ(B) - v_C \Delta H_c^\circ(C) - v_D \Delta H_c^\circ(D)$$

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Вычислите изменение энтальпии реакции:



Согласно следствию из закона Гесса:

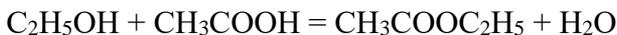
$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = 6\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{NO}) - 4\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{NH}_3)$$

Пользуясь таблицей 1 приложения, находим  $\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}$  и подставляем:

$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = 6 \cdot (-242) + 4 \cdot 90 - 4 \cdot (-46) = -908 \text{ кДж}$$

$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} < 0$ , реакция экзотермическая.

**Задача 2.** Определите изменение энтальпии реакции, считая, что все вещества находятся в жидком состоянии:



Для органических веществ определены  $\Delta H_{\text{с}}^{\circ}$ .

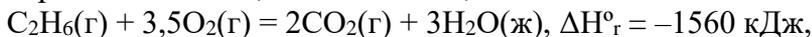
Изменение энтальпии реакции составит:

$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = \Delta H_{\text{с}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H_{\text{с}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_{\text{с}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) - \Delta H_{\text{с}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = -1367 - 874 + 2254 = 13 \text{ кДж}$$

$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} > 0$ , реакция эндотермическая.

**Задача 3.** Вычислите энтальпию образования этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  из простых веществ, если известно, что:



$$\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285,84 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = 3\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{CO}_2_{\text{г}}) - \Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{г}}),$$

$$\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{г}}) = 3\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{CO}_2_{\text{г}}) - \Delta H_{\text{г}}^{\circ},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ф}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6_{\text{г}}) &= 3 \cdot (-285,84) + 2 \cdot (-393,5) + 1560 = \\ &= -84,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

### 1.3. Энтропия. Второй закон термодинамики

#### *Самопроизвольные процессы*

Многие процессы протекают без подвода энергии, такие процессы называют *самопроизвольными*. Примерами самопроизвольных химических процессов являются образование ржавчины, взаимодействие щелочных металлов с водой.

Одной из движущих сил химических реакций является уменьшение энтальпии ( $\Delta H < 0$ ). Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций протекает самопроизвольно. Однако некоторые эндотермические реакции ( $\Delta H > 0$ ) протекают самопроизвольно, например, растворение некоторых солей ( $KCl$ ,  $NH_4NO_3$ ) в воде.

Следовательно, кроме энтальпийного фактора имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой силой является стремление частиц к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

#### *Энтропия химической реакции*

Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название *энтропии*.

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется *термодинамической вероятностью системы  $W$* . Поскольку число частиц в системе огромно (1 моль содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности  $\ln W$ . Величина, равная  $k \ln W = S$ , называется *энтропией* системы. Отнесенная к 1 молю вещества, энтропия имеет единицу измерения Дж/моль·К.

Соотношение  $S = k \times \ln W$  установлено Л. Больцманом (1872 г.), где  $k$  – постоянная Больцмана, равная отношению газовой постоянной  $R$  к постоянной Авогадро  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-2}$  Дж/К.

Энтропия есть мера вероятности пребывания системы в данном состоянии или мера неупорядоченности системы.

Важное значение понятия энтропия связано с тем, что на основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Однако применимость изменения энтропии как критерия направленности процессов ограничивается изолированными системами.

Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна. Это утверждение, основанное на экспериментальных наблюдениях, является одной из формулировок **второго начала термодинамики**.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется **стандартной энтропией  $S^\circ$** .

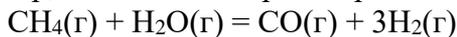
В отличие от других термодинамических функций можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из постулата Планка: при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю. Этот постулат получил название **третьего закона термодинамики**.

По мере повышения температуры растет скорость различных видов движения частиц, т.е. число их микросостояний и, соответственно, термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое увеличивается неупорядоченность и энтропия. Особенно резко растет энтропия вещества при переходе из жидкого в газообразное состояние, из кристаллического в аморфное.

Энтропия фазовых переходов при  $p = \text{const}$   $\Delta S = \Delta H/T$ .

Энтропия является функцией состояния системы. Изменение энтропии системы в результате протекания реакции ( $\Delta S_r$ )

равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, изменение энтропии реакции ( $\Delta S_r^\circ$ ):



$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{CO}) + 3 S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{CH}_4)$$

Пользуясь таблицей приложения, находим  $S^\circ$  веществ.

$$\Delta S_r^\circ = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 219,39 \text{ Дж/К}$$

Энтропия системы в результате реакции возросла, это говорит о переходе системы от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

### ***Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов***

В химических процессах проявляются две тенденции. С одной стороны, стремление к образованию прочных связей между частицами, сопровождающееся понижением энергии системы. Эта тенденция характеризуется в изобарно-изотермических условиях энтальпийным фактором и количественно выражается через  $\Delta H$ . Вторая тенденция проявляется в стремлении к разъединению частиц, к беспорядку, она характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса ( $T \cdot \Delta S$ ).

### **1.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций**

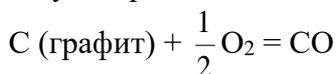
Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *энергией Гиббса процесса*:

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

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-

изотермических процессах. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, то есть  $\Delta G < 0$ . Это уравнение является условием возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, то есть  $\Delta G > 0$ . Термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции является возрастание энергии Гиббса  $\Delta G > 0$ . Если  $\Delta G = 0$ , то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то есть реакция обратима.

Направление химических реакций зависит от их характера. Условие  $\Delta G < 0$  соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ( $\Delta H < 0$ ), у которых  $\Delta S > 0$ . У таких реакций обе движущие силы ( $\Delta H$  и  $T\Delta S$ ) направлены в сторону протекания прямой реакции и  $\Delta G < 0$  при любых температурах. Такие реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении, то есть являются необратимыми. Примером такой реакции служит реакция:



Эта реакция экзотермична ( $\Delta H = -110,5$  кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ ( $\Delta S = 89,38$  Дж/(моль·К)), то есть при любых температурах  $\Delta G < 0$ .

Эндотермическая реакция ( $\Delta H > 0$ ), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ( $\Delta S < 0$ ), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так как всегда  $\Delta G > 0$ .

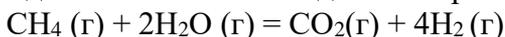
Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры меняется знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то при невысокой температуре  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , и реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ( $\Delta G < 0$ ). При высоких температурах  $|\Delta H|$

$> |T\Delta S|$ , и прямая реакция самопроизвольно протекать не может ( $\Delta G > 0$ ), а обратная возможна.

### ***Энергия Гиббса образования химического соединения***

Энергия Гиббса является функцией состояния процесса. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля соединения из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется ***энергией Гиббса образования***. Если вещество находится в стандартном состоянии, то энергия Гиббса называется ***стандартной***  $\Delta G_f^\circ$ . Единица измерения: кДж/моль. Энергия Гиббса является функцией состояния, то есть ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции  $\Delta G_r$  (кДж) можно рассчитать как сумму энергий Гиббса продуктов за вычетом энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Например, изменение энергии Гиббса получения водорода методом взаимодействия метана и водяного пара:



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 4\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_\text{г})$$

$\Delta G_f^\circ$  простых веществ принимают равными нулю.

## **1.5. Тепловые эффекты химических процессов**

Практически все химические процессы протекают с изменением количества тепла в системе. Одним из экспериментальных методов изучения тепловых эффектов реакций является калориметрия.

Рассмотрим калориметрические измерения тепловых эффектов процесса растворения соли и реакции нейтрализации.

***Растворение*** является сложным физико-химическим процессом. При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки, для чего требуется подвод энергии, следовательно, происходит поглощение

тепла, процесс эндотермический ( $\Delta H_r^\circ > 0$ ). Молекулы соли распадаются на ионы, которые взаимодействуют с растворителем, происходит процесс сольватации, если растворителем является вода – гидратации. Сольватация и гидратация сопровождаются выделением тепла, то есть являются экзотермическими процессами ( $\Delta H_r^\circ < 0$ ). В связи с этим процесс растворения твердого вещества характеризуется тепловым эффектом, который рассчитывается как сумма:

$$\Delta H_M = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}},$$

где  $\Delta H_M$  – энтальпия растворения 1 моля вещества, Дж/моль;

$\Delta H_{\text{реш}}$  – энтальпия разрушения кристаллической решетки, Дж/моль;

$\Delta H_{\text{гидр}}$  – энтальпия гидратации, Дж/моль.

В зависимости от соотношения значений теплоты процесс растворения может быть экзотермическим ( $\Delta H^\circ < 0$ ) или эндотермическим ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Для процесса растворения большое значение имеет количество взятого растворителя. Увеличение объема растворителя приводит к такому состоянию, когда дальнейшее прибавление не влияет на величину теплового эффекта, т. е. теплота растворения будет постоянной величиной.

**Молярной энтальпией растворения** твердого вещества называют тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моля вещества в таком количестве растворителя, дальнейшее добавление которого не влияет на величину теплового эффекта.

**Нейтрализацией** называют реакцию взаимодействия кислоты и основания. Реакция нейтрализации разбавленного водного раствора 1 моля любой сильной кислоты любым сильным основанием всегда сопровождается одинаковым экзотермическим эффектом:

$$\Delta H_r^\circ = -57,3 \text{ кДж/моль}$$

Эта величина является тепловым эффектом реакции образования 1 моля  $\text{H}_2\text{O}$  из ионов:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ .

Тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля разбавленного раствора слабой кислоты сильным основанием или

слабого основания сильной кислотой не будет постоянной величиной, т. к. на его величину оказывает влияние процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания.

Калориметрические исследования связаны с определением теплоемкости калориметрической системы. **Теплоемкость системы** (символ  $C$ , единица измерения Дж/град.) – количество теплоты, которое необходимо подвести к системе, чтобы повысить температуру на один градус. Теплоемкость тела рассчитывается по формуле  $C = Q/\Delta t$ . Удельная теплоемкость (символ  $c$ , единица измерения Дж/кг·град.) рассчитывается по формуле  $c = C/m$ , где  $m$  – масса тела.

Все калориметрические измерения можно проводить в упрощенной калориметрической установке (рис.1).

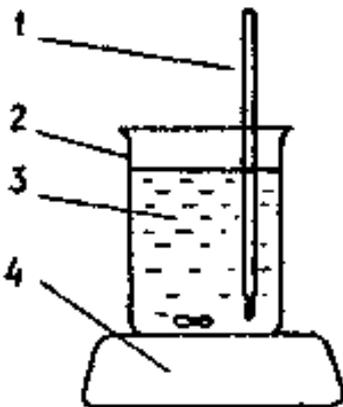
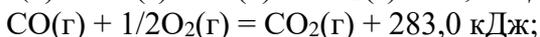
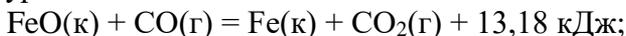


Рис. 1. Установка для калориметрических исследований: 1 – термометр; 2 – калориметрический стакан; 3 – раствор соли; 4 – магнитная мешалка

## 1.6. Задачи для выполнения контрольной работы

1. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металлическим алюминием, если получено 336,1 г железа.

2. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



3. При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода (IV) образуются пары воды и сероуглерода  $\text{CS}_2(\text{г})$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект в стандартных условиях.

4. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 4,48 л этилена в стандартных условиях.

5. При сгорании 23 г этилового спирта выделилось 622,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

6. Тепловой эффект реакции  $3\text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{NH}_3(\text{г}) = 4\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O(г)}$  равен 878,64 кДж. Вычислите  $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O})$ .

7. Определите количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 1 моля калия с водой в стандартных условиях.

8. Определите стандартную энтальпию образования сероуглерода  $\text{CS}_2$ , если известно, что  $\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) - 1075 \text{ кДж}$ .

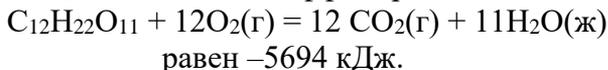
9. Вычислите тепловые эффекты реакций сгорания 10 г следующих веществ: С (графит),  $\text{H}_2(\text{г})$ , Р(к), Mg(к),  $\text{H}_2\text{S(г)}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$ .

10. При растворении 16 г  $\text{CaC}_2$  в воде выделяется 31,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования  $\text{Ca(OH)}_2$ .

11. Определите стандартную энтальпию образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , если в реакции  $2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  на каждые 86 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поглощается 426,5 кДж теплоты.

12. Тепловой эффект реакции  $\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 2\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  равен 234,5 кДж. Определите стандартную энтальпию образования  $\text{H}_2\text{S}$ .

13. Вычислите стандартную энтальпию образования сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , если тепловой эффект реакции

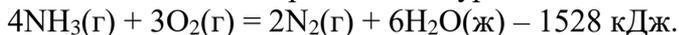


14. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании: а) 1 л метана; б) 1 л пропана.

15. Определите количество теплоты, которое выделится при образовании 112 л  $\text{HCl}$  (г) из простых веществ.

16. На разложение 1 моля  $\text{MnO}_2$  по реакции  $3\text{MnO}_2(\text{к}) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{O}_2$  требуется 67 кДж теплоты. Вычислите  $\Delta H_f^\circ(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ .

17. Окисление аммиака протекает по уравнению



Определите энтальпию образования  $\text{NH}_3(\text{г})$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , если теплота растворения  $\text{NH}_3(\text{г})$  в воде равна -34,66 кДж.

18. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования бензола  $\Delta H_f^\circ$ .

19. При взаимодействии 3 молей оксида азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$  с аммиаком образуются азот и пары воды. Тепловой эффект реакции равен -877,76 кДж. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $\text{N}_2\text{O}(\text{г})$ .

20. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота (II)  $\text{NO}(\text{г})$ . Вычислите тепловой эффект реакции в расчете на 1 моль  $\text{NH}_3(\text{г})$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

21. Определите, сколько тепла выделится при получении 269 г хрома алюмотермией:  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Cr}(\text{к})$ .

22. Вычислите тепловой эффект реакции  $\text{CaO}(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = \text{CaC}_2(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$ , если образовалось 0,5 кг карбида кальция.

23. Вычислите энтальпию образования жидкого бензола, если тепловой эффект реакции  $C_6H_6(ж) + 7,5O_2(г) = 6CO_2(г) + 3H_2O(г)$  равен  $-3136,3$  кДж.

24. Напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IV). Вычислите теплоту образования  $C_2H_5OH(ж)$ , если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты.

25. Реакция разложения  $MnO_2$  выражается уравнением:



Рассчитайте тепловой эффект реакции, зная, что энтальпия образования  $MnO_2$  равна  $-403,42$  кДж/моль.

26. Напишите термохимическое уравнение реакции взаимодействия между  $CO(г)$  и  $H_2O(г)$ . Рассчитайте, сколько теплоты выделится при протекании этой реакции, если получено 67,2 л метана.

27. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л ацетилена ( $C_2H_2$ ), если продуктами сгорания являются оксид углерода (IV) и пары воды.

28. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моля этана  $C_2H_6(г)$ , в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IV). Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 1 м<sup>3</sup> этана.

29. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа ( $FeS$ ).

30. При получении 1 моля  $Ca(OH)_2$  из  $CaO(к)$  и  $H_2O(ж)$  выделилось 32,53 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $CaO$  ( $\Delta H^{\circ}_f$ ).

## 2. РАСТВОРЫ

Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в

растворенном состоянии. **Растворами** называют много компонентные гомогенные системы переменного состава. **Растворителем** называют вещество, которое не меняет своего агрегатного состояния и чаще всего находится в избытке.

Учение о растворах представляет для биологов особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости: кровь, клеточный сок, слюна, моча - являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в растениях и организмах животных протекают в растворах. Биожидкости участвуют в транспорте питательных веществ к органам и тканям, а также выведении из организма метаболитов.

Растворы веществ с молярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молярной массой более 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС подразделяют на два класса: растворы электролитов и неэлектролитов.

Растворы электролитов – растворы, проводящие электрический ток; это растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот, оснований, амфолитов. Например, растворы  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы НМС – электролитов и неэлектролитов – называют истинными, размер их частиц составляет  $\leq 10^{-9}$  м.

## 2.1. Общие свойства растворов неэлектролитов

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ, их называют также **коллигативными**. Такие

свойства могут проявляться в идеальных растворах. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются лишь очень разбавленные растворы. К общим свойствам растворов относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление. Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

## 2.2. Закон Рауля

Опыт показывает, что давление насыщенного пара над растворами ниже, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Французский ученый Рауль открыл закон, согласно которому понижение давления насыщенного пара растворителя  $A$  над раствором  $\Delta p_A$  пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества  $\chi_B$ :

$$p^\circ_A - p_A = \Delta p_A = p^\circ \chi_B,$$

где  $p^\circ_A$ ,  $p_A$  – давление насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором;

$\Delta p_A$  – разность между давлением насыщенного пара над раствором ( $p_A$ ) и растворителем ( $p^\circ_A$ ). Из приведенного уравнения следует, что с увеличением содержания нелетучего компонента давление пара над раствором уменьшается.

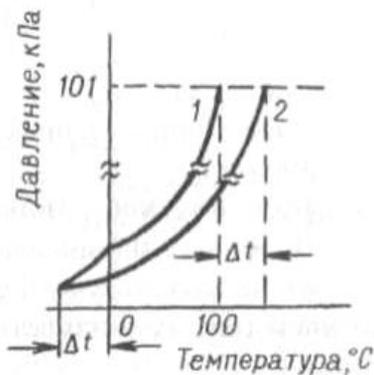


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры над чистым растворителем (водой) (1) и над раствором нелетучего компонента (2)

Из закона Рауля вытекают два следствия.

Согласно одному из них температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Разность температур кипения раствора  $t_1$  и чистого растворителя  $t_0$  ( $\Delta t_{\text{кип}} = t_1 - t_0$ ) называется **повышением температуры кипения раствора**. Повышение температуры кипения  $\Delta t_{\text{кип}}$  пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\Sigma} C_m,$$

где  $K_{\Sigma}$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, град  $\times$  кг/моль;

$t_1$  – температура кипения раствора;

$t_0$  – температура кипения чистого растворителя;

$C_m$  – моляльная концентрация, моль/кг

$$C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \times m_{\text{растворителя}}};$$

$m_{\text{в}}$  – масса вещества;

$M_{\text{в}}$  – молярная масса вещества, г/моль;

$m_{\text{растворителя}}$  – масса растворителя, кг.

Согласно второму следствию из закона Рауля, температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Разность температур замерзания чистого растворителя  $t_0$  и начала замерзания раствора  $t_1$  ( $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ ) называется **понижением температуры замерзания раствора**. Понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}}$  пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_{\text{м}},$$

где  $K_{\text{к}}$  – криоскопическая постоянная;

$t_1$  – температура замерзания раствора;

$t_0$  – температура замерзания чистого растворителя.

Значения  $K_{\text{к}}$  и  $K_{\text{э}}$  зависят от природы растворителя. Значения констант для некоторых растворителей приведены в табл. 2 приложения. Используя вышеприведенные зависимости, можно определить молярные массы растворенных веществ. Методы, основанные на исследовании зависимости  $\Delta t_{\text{зам}}$  и  $\Delta t_{\text{кип}}$  от концентрации растворенных веществ, называют **криоскопией** и **эбуллиоскопией**.

Для определения молярной массы веществ экспериментально определяют повышение температуры кипения или замерзания растворов. Если известны массы растворенного вещества и растворителя, то молярную массу растворенного вещества  $M_{\text{в}}$  рассчитывают по уравнению:

$$M_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}} K}{m_{\text{раств-ля}} \Delta T},$$

где  $m_{\text{в}}$  – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{раств-ля}}$  – масса растворителя, кг;

$K$  – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа.

## 2.3. Осмос и осмотическое давление.

### Закон Вант-Гоффа\*

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба.

Количественно осмос характеризуется *осмотическим давлением*, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа:

$$\pi \cdot V = nRT,$$

$$\pi = nRT/V,$$

$$\pi = CRT,$$

где  $\pi$  – осмотическое давление;

$C$  – молярная концентрация раствора;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

---

\* Вант-Гофф (1852-1911) – нидерландский физико-химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г.) Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах. Открыл закон химической кинетики и осмотического давления в растворах.

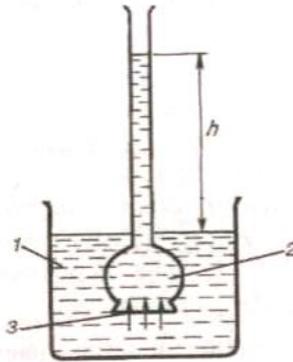


Рис.3. Схема осмометра: 1 – вода; 2 – раствор; 3 – полупроницаемая мембрана

Осмотическое давление измеряется либо в кПа, тогда  $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ; либо в атмосферах, тогда

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \times \text{атм}}{\text{моль} \times \text{К}}.$$

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже – *гипотоническим*.

Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (расол) широко применяются для консервирования продуктов, так как вызывают удаление воды из микроорганизмов.

#### 2.4. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства – понижение давления

пара  $\Delta p$ , изменение температур замерзания  $\Delta t_{\text{зам}}$  и кипения  $\Delta t_{\text{кип}}$ , осмотическое давление  $\pi$  изменяются пропорционально количеству растворенного неэлектролита. Экспериментально обнаружено, что для растворов электролитов осмотическое давление ( $\pi$ ),  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $\Delta t_{\text{зам}}$  превышают значения, рассчитанные по законам Рауля и Вант-Гоффа.

Шведский ученый С. Аррениус пришел к выводу, что причиной отклонения растворов электролитов от идеальных растворов является распад молекул электролита на ионы. Процесс распада молекул электролита на ионы назвали **диссоциацией**.

Для применения законов идеальных растворов к растворам электролитов Вант-Гофф ввёл в соответствующее уравнение поправочный **коэффициент  $i$** , называемый **изотоническим**, который показывает, во сколько раз возрастает число частиц в растворе в результате диссоциации:

$$i = \frac{\text{общее число} \cdot \text{частиц} \cdot \text{в} \cdot \text{растворе}}{\text{растворенное} \cdot \text{число} \cdot \text{частиц}}$$

Изотонический коэффициент  $i$  для каждого раствора может быть определен экспериментально:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{э.э}}}{\Delta t_{\text{э.т}}} = \frac{\Delta t_{\text{к.э}}}{\Delta t_{\text{к.т}}} = \frac{\pi_{\text{э}}}{\pi_{\text{т}}} = \frac{\Delta P_{\text{э}}}{\Delta P_{\text{т}}},$$

где индекс «э» обозначает экспериментально определенные величины; индекс «т» - теоретические.

Следовательно, для растворов электролитов формулы, выведенные ранее, принимают вид:

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K_{\text{к}} C_{\text{м}}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i K_{\text{э}} C_{\text{м}}$$

$$\pi = i C_{\text{в}} RT$$

Для растворов электролитов значение изотонического коэффициента  $i > 1$ ; для неэлектролитов  $i = 1$ .

## 2.5. Теория электролитической диссоциации

Диссоциация в растворе увеличивает число частиц, поэтому коэффициент Вант-Гоффа принимает значения больше единицы. Диссоциация зависит от природы растворителя: чем полярнее растворитель, тем сильнее диссоциация.

Для качественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации ( $\alpha$ ). Степень диссоциации рассчитывается как отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул в растворе:

$$\alpha = \frac{N_d}{N_p}, \text{ где } N_d - \text{ число диссоциированных молекул; } N_p - \text{ число}$$

растворенных молекул электролита.

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ). К сильным электролитам относят почти все соли, из наиболее важных кислот и оснований к ним принадлежат  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$ . К слабым электролитам принадлежит большинство органических кислот, а также некоторые неорганические соединения:  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HClO$ ,  $H_2O$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $Fe(CNS)_3$  и др. Значения степени диссоциации для некоторых электролитов приведены в таблице 3 приложения.

## 2.6. Константа диссоциации.

### Закон разведения Оствальда

Количественно электролитическую диссоциацию как равновесный процесс можно охарактеризовать константой диссоциации, определяемой законом действующих масс. Закон действующих масс применим к обратимым реакциям, т.е. к растворам слабых электролитов. Например, для диссоциации уксусной кислоты  $CH_3COOH$ :



$$\text{Константа диссоциации } K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Константа диссоциации зависит от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации раствора. Константа диссоциации и степень диссоциации являются количественными характеристиками диссоциации, они связаны между собой соотношением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где  $C$  – молярная концентрация электролита. Это соотношение называют **законом разведения Оствальда**. Если электролит очень слабый,  $\alpha \ll 1$ , его значением в знаменателе можно пренебречь и уравнение принимает вид:

$$K_d = \alpha^2 C \text{ или } \alpha = \sqrt{\hat{E}_a / \tilde{N}}$$

В таблице 4 приложения приведены значения  $K_d$  некоторых электролитов.

## 2.7. Теория сильных электролитов

В водных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы ( $\alpha \sim 100\%$ ). Это подтверждено физическими и физико-химическими методами исследования. В отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат значительно большее число ионов. Это приводит к сильному межйонному взаимодействию. Как следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах. Именно поэтому определяемая степень диссоциации сильных электролитов является **кажущейся степенью диссоциации**, т.к. она не соответствует реальной степени распада электролита на ионы. Степень диссоциации для сильных электролитов рассчитывается по формуле:

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

где  $\alpha$  – степень диссоциации растворенного вещества;  
 $i$  – изотонический коэффициент;  
 $n$  – число ионов, на которые распадается электролит.

Например, для сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$  число ионов  $n=5$ .

Таким образом, можно считать, что во всех процессах в растворах электролитов участвуют лишь «активные ионы», т.е. ионы, не принимающие в данный момент участия в меж-ионных взаимодействиях. Для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов вводится величина, называемая активностью ( $a$ ). Под **активностью** электролита понимают эффективную концентрацию, в соответствии с которой он участвует в различных процессах. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением:

$$a = f \cdot C_B,$$

где  $a$  – активность электролита, моль/л;

$f$  – коэффициент активности;

$C_B$  – молярная концентрация, моль/л.

В разбавленных растворах природа электролитов незначительно влияет на значения коэффициентов активности. Количественной характеристикой меж-ионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора ( $I$ ). **Ионной силой раствора** называют величину, измеряемую полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда.

Например, для 0,1М раствора  $\text{ZnSO}_4$  ионная сила раствора будет равна:

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,4$$

В 1923 г. П.Дебай и Э. Хюккель показали, что для разбавленных водных растворов с ионной силой  $I \leq 0,01$  коэффициент активности ионов можно рассчитать по формуле:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I},$$

где  $z$  – заряд иона,

$I$  – ионная сила раствора.

## 2.8. Задачи для выполнения контрольной работы

31. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  в 100 г сероуглерода, кипит при  $46,8^\circ C$ . Температура кипения сероуглерода  $46,529^\circ C$ . Вычислить эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

32. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина и 800 г воды, кристаллизуется при температуре  $-0,279^\circ C$ . Вычислите молярную массу глицерина, если для воды значение криоскопической константы равно 1,86.

33. Сколько граммов  $C_{12}H_{22}O_{11}$  растворено в 1600 г воды, если раствор закипает при температуре  $100,04^\circ C$  ( $K_3=0,52$  град·кг/моль)?

34. Вычислите массовую долю водного раствора мочевины  $(NH_4)_2CO$ , зная, что этот раствор кристаллизуется при температуре  $-0,465^\circ C$  ( $K_K=1,86$  град·кг/моль).

35. Вычислите температуру кристаллизации 5%-го водного раствора этиленгликоля  $C_2H_4(OH)_2$  ( $K_K=1,86$  град·кг/моль).

36. Температура кипения раствора, содержащего 3,05 г бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  в 125 г хлороформа, равна  $61,88^\circ C$ . Температура кипения хлороформа  $61,12^\circ C$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу хлороформа.

37. Вычислите молярную массу неэлектролита, если известно, что раствор, содержащий 0,75 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при  $-0,098^\circ C$  ( $K_K=1,86$  град·кг/моль).

38. Вычислите температуру кипения 3%-го раствора нафталина  $C_{10}H_8$  в бензоле. Температура кипения бензола  $80,2^\circ C$  ( $K_3=2,57$  град·кг/моль).

39. Раствор, содержащий 8,55 г неэлектролита в 100 г воды, кристаллизуется при температуре  $-0,465^\circ C$ . Вычислите молярную массу растворенного вещества, если для воды значение криоскопической константы равно 1,86 град·кг/моль.

40. Вычислите значение криоскопической константы уксусной кислоты, если раствор, содержащий 3,56 г антрацена  $C_{14}H_{10}$  в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при

15,718°C. Температура кристаллизации уксусной кислоты 16,65°C.

41. Равные массы камфары  $C_{10}H_{16}O$  и нафталина  $C_{10}H_8$  растворены в одинаковом объеме бензола. Определите, какой из растворов кипит при более высокой температуре.

42. Вычислите массовую долю раствора  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , если температура кристаллизации раствора равна  $-0,465^\circ C$ . Криоскопическая константа воды  $1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ .

43. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины  $(NH_4)_2CO$ , содержащего 8 г мочевины в 100 г воды ( $K_k=1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ ).

44. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , если этот раствор кипит при  $100,26^\circ C$  ( $K_3=0,52 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ ).

45. Определите молярную массу серы, если раствор 0,324 г ее в 40 г бензола кипит при температуре на  $0,081^\circ C$  выше, чем чистый бензол ( $K_3=2,61 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ ).

46. Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина  $C_{10}H_8$  в 20 г эфира, если чистый эфир кипит при  $35^\circ C$  ( $K_3=2,16 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ ).

47. Вычислите температуру кипения раствора, содержащего 34 г  $BaCl_2$  в 1 кг воды ( $\alpha=74,5\%$ ).

48. Определите изотонический коэффициент для раствора  $K_2SO_4$ , содержащего 43,5 г соли на 500 г воды. Раствор замерзает при  $-1,83^\circ C$ .

49. Температура замерзания раствора, состоящего из 0,1 моля электролита и 500 г воды, равна  $-0,67^\circ C$ , кажущаяся степень диссоциации 0,9. Определите, сколько ионов получается при диссоциации.

50. Определите, при какой температуре закипает раствор, состоящий из 30 г  $NaOH$  и 250 г воды, если кажущаяся степень диссоциации равна 0,77.

51. При растворении 1 моль азотнокислого калия в 1 л воды температура замерзания понизилась на  $3,01^\circ C$ . Определите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

52. Раствор, содержащий 8 г сернокислого алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  в 25 г воды, замерзает при  $-4,56^\circ C$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации электролита.

53. Рассчитайте изотонический коэффициент для раствора хлорида магния, содержащего 0,1 моль  $MgCl_2$  в 1 кг воды, если температура замерзания раствора  $-0,461^\circ C$ .

54. Температура кипения раствора, содержащего 9,09 г нитрата калия в 100 г воды, равна  $100,8^\circ C$ . Вычислите степень диссоциации  $KNO_3$  в этом растворе.

55. Раствор, содержащий 0,53 г карбоната натрия в 200 г воды, замерзает при  $-0,13^\circ C$ . Вычислите степень диссоциации  $Na_2CO_3$  в этом растворе.

56. Раствор, содержащий 8,535 г нитрата натрия в 100 г воды, замерзает при  $-3,04^\circ C$ . Вычислите степень диссоциации  $NaNO_3$ .

57. Раствор, содержащий 0,834 г сульфата натрия  $Na_2SO_4$  в 1 кг воды, замерзает при  $-0,028^\circ C$ . Вычислите степень диссоциации соли.

58. Раствор, содержащий 0,53 г сульфата натрия в 200 г воды, замерзает при  $-0,13^\circ C$ . Вычислите степень диссоциации  $Na_2SO_3$  в этом растворе.

59. Вычислить понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г  $AgNO_3$  в 50 г воды ( $\alpha=59\%$ ).

60. Кажущаяся степень диссоциации раствора, состоящего из 2,925 г хлорида натрия  $NaCl$  и 50 г воды, равна 0,8. Определите температуру замерзания раствора ( $K_k=1,86$  град·кг/моль).

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### 3.1. Диссоциация воды.

##### Водородный показатель (рН)

Вода ведет себя как амфолит, т.е. при диссоциации образуется и катион водорода и гидроксид-ион:



Константа диссоциации воды при 298 К, определенная методом электрической проводимости, равна:

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л,}$$

где  $a(\text{H}^+)$ ,  $a(\text{OH}^-)$ ,  $a(\text{H}_2\text{O})$  - активности ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и воды.

Степень диссоциации воды очень мала, поэтому активности ионов водорода и гидроксид-ионов в чистой воде практически равны их концентрациям. Так как вода присутствует в большом избытке, ее концентрация может считаться постоянной и составляет 55,6 моль/л (1000 г : 18 г/моль = 55,6 моль). Подставляя в выражение для константы диссоциации  $K_d(\text{H}_2\text{O})$  это значение, а вместо активностей концентрации ионов, получают выражение:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Константа  $K(\text{H}_2\text{O})$  называется ионным произведением воды.

В чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций (активностей) водород- и гидроксид-ионов - величина постоянная, называемая **ионным произведением воды**.

Константа  $K(\text{H}_2\text{O})$  зависит от температуры. При повышении температуры  $K(\text{H}_2\text{O})$  увеличивается, т.к. процесс диссоциации воды – эндотермический.

В чистой воде при 298 К активности  $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, как это следует из равенства:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K(\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}}$$

Растворы, в которых концентрации водород- и гидроксид-ионов равны, называют **нейтральными**.

Концентрации гидроксид- и водород-ионов взаимосвязаны: зная концентрацию одного из этих ионов, можно рассчитать концентрацию другого иона. В качестве характеристики реакции среды часто используют концентрацию ионов

водорода. На практике использование концентраций ионов не очень удобно, поэтому для характеристики среды используют отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода, называемой *водородным показателем рН* среды:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Например, если  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л (кислая среда), то  $pH = 3$ ; а когда  $[H^+] = 10^{-9}$  моль/л (щелочная среда), то  $pH=9$ . В нейтральной среде  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л и  $pH=7$ .

Из этих примеров следует:

- в нейтральной среде  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л,  $pH=7$ ;
- в кислой среде  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л,  $pH < 7$ ;
- в щелочной среде  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л,  $pH > 7$ .

Если взять отрицательный десятичный логарифм выражения ионного произведения воды, получаем:

$$-\lg K(H_2O) = -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

### 3.2. Расчет рН растворов слабых и сильных кислот и оснований

В растворах сильных кислот и оснований рН зависит от концентрации (активности) кислоты и основания, а активность ионов  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  может быть рассчитана по уравнениям:

$$a(H^+) = \alpha_{\text{каж}} C_{\text{ЭК}}(\text{кислоты})$$

$$a(OH^-) = \alpha_{\text{каж}} C_{\text{ЭК}}(\text{основания}),$$

где  $a(H^+)$  и  $a(OH^-)$  – активности ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ,

$\alpha_{\text{каж}}$  – кажущаяся степень диссоциации кислоты и основания.

Для предельно разбавленных растворов сильных кислот и оснований  $\alpha_{\text{каж}} \approx 1$ , тогда активности и молярные концентрации эквивалентов равны, т.е.:

$$pH = -\lg C_{\text{ЭК}}(\text{кислоты}); pOH = -\lg C_{\text{ЭК}}(\text{основания})$$

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему применим закон действующих масс. Так, при диссоциации кислоты типа НА кислотно-основное равновесие имеет вид:



Константа кислотной диссоциации  $K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ . В

соответствии с реакцией диссоциации  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ . Поскольку  $[\text{HA}] = C_{\text{ЭК}}(\text{HA}) - [\text{H}^+]$ , то

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{ЭК}}(\text{HA})}$$

Для расчета концентрации ионов водорода в растворе получают уравнение:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{ЭК}}(\text{HA})}$ . Взяв отрицательный десятичный логарифм обеих частей этого уравнения, получают:  $\text{pH} = 1/2[\text{p}K_a - \lg C_{\text{ЭК}}(\text{HA})]$ .

Рассуждая аналогичным образом, можно получить выражение константы диссоциации слабого основания:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{ЭК}}(\text{основания})}$$

$$\text{pOH} = 1/2[\text{p}K_b - \lg C_{\text{ЭК}}(\text{основания})]$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 1/2[\text{p}K_b - \lg C_{\text{ЭК}}(\text{основания})]$$

В растворах различают активную, потенциальную (резервную) и общую кислотность. **Активная кислотность** измеряется активностью (концентрацией) свободных ионов водорода в растворе. **Потенциальная (резервная) кислотность** измеряется количеством ионов водорода, связанных в молекулах кислоты. Сумма активной и резервной кислотностей составляет **общую кислотность**, которая определяется общей аналитической концентрацией кислоты и устанавливается титрованием. Активная кислотность определяет pH данного раствора.

### 3.3. Задачи для выполнения контрольной работы

61. К 400 мл 10%-го раствора KOH ( $\rho=1,09$  г/мл) добавили 800 мл воды. Вычислите pH и pOH раствора.

62. Рассчитайте pH 4%-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,022$  г/мл).

63. В 400 мл раствора NaOH содержится 0,16 г NaOH. Вычислите pH раствора.

64. pH уксусной кислоты равен 3,4.  $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ . Определите молярную концентрацию эквивалентов этой кислоты.

65. К 250 мл воды прибавили 50 мл 8%-го раствора KOH ( $\rho=1,065$  г/мл). Рассчитайте pH полученного раствора.

66. pH раствора KOH равен 8. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора.

67. К 20 мл 0,01 н раствора NaOH прибавили 40 мл 0,01 н раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

68. Вычислите pH раствора бромноватистой кислоты с концентрацией 0,001 н.  $K_d(\text{HBrO}) = 2,2 \cdot 10^{-9}$ .

69. Вычислите pH раствора йодноватой кислоты с концентрацией 0,1 М.  $K_d(\text{HIO}_3) = 1,6 \cdot 10^{-2}$ .

70. Вычислить pH раствора соляной кислоты, в 200 мл которого содержится 0,365 г HCl.

71. Вычислите pH 0,6%-го раствора NaOH ( $\rho=1,069$  г/мл).

72. Вычислите pH раствора уксусной кислоты, в 200 мл которого содержится  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$ .

73. К 200 мл 10%-го раствора NaOH ( $\rho=1,12$  г/мл) добавили 200 мл воды. Вычислите pH и pOH раствора.

74. Вычислите pH 0,01 М раствора муравьиной кислоты.  $K_{\text{HCOOH}}=1,8 \cdot 10^{-4}$ .

75. К 1 л воды добавили 2 мл 72%-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,48$  г/мл). Раствор разбавили водой до 2 л. Вычислите pH полученного раствора.

76. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится

0,1 г NaOH.

77. Вычислите рН 3,12%-го раствора HCl ( $\rho=1,015$  г/мл).

78. Определите рН 0,01 н раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , если  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ .

#### 4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

*Буферными растворами* (или просто *буферами*) называют растворы, способные сохранять постоянным значение рН при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении некоторых количеств растворов сильных кислот и оснований.

К таким растворам относят растворы слабых кислот и их солей; слабых оснований и их солей или растворы кислых солей многоосновных кислот. Буферным действием могут обладать растворы, состоящие из анионов разных слабых кислот. Например, фосфатно-цитратный буфер  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7^{3-}$

##### *Примеры буферных растворов*

Состав	Значение рН	$K_d$	$\text{pK} = -\lg K_d$
$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ацетатный	4,55	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
$\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ бикарбонатный	6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
$\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ форматный	3,8	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ аммиачный	9,3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	9,35
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ фосфатный роль кислоты соли	6,8	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	2,15 7,21

#### 4.1. Механизм действия буферных растворов

*Механизм действия буферного раствора, состоящего из слабой кислоты и ее соли (на примере ацетатного буферного раствора).*

Диссоциацию кислоты и соли можно представить уравнениями реакций:



Добавление сильной кислоты:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  приводит к образованию слабого электролита. Концентрация ионов водорода связана с тем, что анионы соли связывают  $\text{H}^+$  в молекулы слабой кислоты:  $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ .

Добавление щелочи  $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$  также не приводит к изменению pH, т.к. гидроксид-ионы связываются катионами  $\text{H}^+$  в слабый электролит ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Действие буферных растворов можно рассмотреть на основании закона действующих масс. Константа диссоциации уксусной кислоты:

$$K_d (\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_d (\text{CH}_3\text{COOH})[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Равновесная концентрация уксусной кислоты  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(\text{CH}_3\text{COOH})$ , моль/л, т.к. диссоциация очень мала.

Равновесная концентрация ацетат-ионов  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C(\text{CH}_3\text{COONa})$ , моль/л, т.к. ацетат натрия является сильным электролитом. Тогда:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_d (\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COONa})},$$

где  $C$  – молярные концентрации компонентов.

Для буферного раствора, образованного слабой кислотой и ее солью, уравнение имеет вид:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д}}(\text{кислоты}) \cdot C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}.$$

Взяв отрицательный логарифм, получаем:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{д}}(\text{кислоты}) - \lg C(\text{кислоты}) + \lg C(\text{соли})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кислоты}} - \lg C_{\text{кислоты}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Полученное соотношение называют **уравнением Гендерсона-Гейсельбаха**.

Рассуждая аналогичным образом, можно получить уравнение для расчетов буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли (например, аммиачно-аммонийного).

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}K_{\text{основания}} + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$$

Для буферного раствора, состоящего из двух кислых солей, например,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , (фосфатный буферный раствор) уравнение Гендерсона-Гейсельбаха имеет следующий вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} - \lg \frac{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}$$

Уравнения, приведенные выше, показывают, что pH буферного раствора определяется отношением концентраций компонентов кислоты и соли или соотношением основания и соли, поэтому не зависит от разбавления, поскольку при изменении объема концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

При одинаковой концентрации компонентов, составляющих буферный раствор, концентрации можно заменить объемами.

## 4.2. Буферная ёмкость и ее расчет

Способность буферных растворов поддерживать постоянным значение рН при прибавлении к ним кислоты и щелочи является ограниченной. Предел, в котором проявляется буферное действие, называется *буферной емкостью (Б)*.

*Буферная ёмкость* определяется числом моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить рН на единицу. Буферная емкость рассчитывается по кислоте:

$$B_a = \frac{n_{\text{эк}}(a)}{(pH_0 - pH_1)V_{\text{буф}}},$$

по основанию:

$$B_b = \frac{n_{\text{эк}}(b)}{(pH_1 - pH_0)V_{\text{буф}}},$$

где  $B_a$  – буферная ёмкость по кислоте;

$B_b$  – буферная ёмкость по основанию;

$n_a$  – число моль-эквивалентов кислоты

( $n_a = C_{\text{эк}}(\text{кисл}) V_{\text{кисл}}$ );

$n_b$  – число моль-эквивалентов основания

( $n_b = C_{\text{эк}}(\text{осн}) V_{\text{осн}}$ );

$pH_0$  – исходное значение рН;

$pH_1$  – значение рН после добавления кислоты или щелочи.

## 4.3. Значение буферных растворов

Постоянство рН в крови обеспечивают несколько буферных систем: карбонатная ( $\text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2$ ;  $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3$ ), фосфатная ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Наиболее мощным буферным действием обладает гемоглобиновый буферный раствор, составляющий 75% всей буферной емкости крови, который состоит из гемоглобина и его калийной соли.

Большое значение в поддержании постоянства рН внутри живых клеток имеет белковый буфер, который состоит из протеина и его калиевых или натриевых солей. Благодаря

амфотерным свойствам, белковая молекула, содержащая остатки аминокислот, обладает буферным действием.

Растительные соки также представляют собой буферные системы сложного состава.

Почва и почвенные растворы аналогично растворам биологического происхождения обладают определенной буферностью. Поскольку органические вещества почвы преимущественно состоят из слабых кислот (гуминовые и фульвокислоты) и их солей, они в значительной степени связывают поступающие в почву или образующиеся в результате гидролиза ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

Буферность почв определяется титрованием, добавлением к почвенным суспензиям растворов кислоты с последующим измерением рН. Если при этом кислотность меняется резко, почва обладает малой буферностью.

Практика сельского хозяйства показывает, что в слабобуферных почвах рН резко меняется при внесении минеральных удобрений. В почвах с хорошими буферными свойствами этого не происходит.

Внесением в почву органических и некоторых минеральных веществ буферные свойства почв можно значительно повысить (например, в кислых почвах – внесением известняка  $\text{CaCO}_3$ ).

Хорошие буферные свойства по отношению к кислотам имеют почвы, богатые органическими веществами (чернозем, луговые, торфяные) и минеральными (суглинистые, глинистые).

#### 4.4. Расчетные задачи

1. Приготовьте 20 мл буферного раствора с рН 4,0.

*Решение.* Выбирают уксусную или муравьиную кислоту (т. к. значение  $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$ , а  $\text{p}K_{\text{НСООН}} = 3,75$  ( $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ). Концентрации кислоты и соли равны  $C_{\text{кисл}} = C_{\text{соли}}$ .

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 4,74 - \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}}$$

$$4 = 4,74 - \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}} \quad 0,74 = \lg \frac{V_{\text{кисл}}}{20 - V_{\text{кисл}}}$$

$$0,74 (V_{\text{кисл}} + 20) = \lg V_{\text{кисл}} \quad V_{\text{кисл}} = 17 \text{ мл} \quad V_{\text{соли}} = 20 - 17 = 3 \text{ мл}$$

2. А. Сколько ацетата натрия нужно растворить в 1 дм<sup>3</sup> (1 л) уксусной кислоты ( $C = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>), чтобы получить буферный раствор с  $pH = 5$ ?

Б. Как изменится  $pH$  этого раствора, если к 1 л буфера добавить 1 мл  $NaOH$ , имеющего концентрацию 1,0 моль/л?

Решение:

$$1) pH = pK_{\text{к}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}, \quad pK_{(CH_3COOH)} = 4,75.$$

По условию  $pH = 5$ ,  $\lg C_{\text{кисл}} = \lg 0,01 = -2$ .

Подставляя в уравнение  $\lg C_{\text{соли}} = pH - pK_{\text{к}} + \lg C_{\text{кисл}}$ .

Подставляя в уравнение  $\lg C_{\text{соли}} = 5,00 - 4,75 - 2 = -1,75$ .

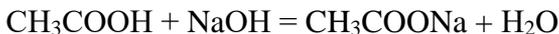
$$C_{\text{соли}} = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Это значит, что для получения буферного раствора с  $pH = 5,0$  следует в 1 л  $CH_3COOH$  растворить  $1,78 \cdot 10^{-2}$  моль  $CH_3COONa$ .

$$M_{(CH_3COONa)} = 82 \text{ г/моль}$$

Следовательно, масса  $m_{(CH_3COONa)} = 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot 82 = 1,46 \text{ г}$ .

В. 1 мл  $NaOH$  с концентрацией 1,0 моль/л содержит 0,001 моль  $NaOH$ ,  $NaOH$  реагирует с  $CH_3COOH$ , образуя  $CH_3COONa$



$$C(CH_3COOH) = C_0 - 0,001 = 0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ моль}$$

$$C(CH_3COONa) = C_0 + 0,001 = 0,0178 + 0,001 = 0,0188 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \lg\left(\frac{0,0188}{0,009}\right) = 4,75 + \lg(2,089) = 4,75 + 0,32 = 5,07$$

Вывод: добавление 1мл щелочи к 1 л буферного раствора изменит pH на 0,07.

#### 4.5. Задачи для выполнения контрольной работы

79. Вычислите pH ацетатного буферного раствора, состоящего из равных объемов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  одинаковой концентрации. Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,86 \cdot 10^{-5}$ .

80. В каком соотношении нужно взять растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  одинаковой концентрации, чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 4,75$ ?  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ .

81. Вычислите pH ацетатной буферной смеси, состоящей из 2 мл 1 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 8 мл 1 н  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ).

82. Вычислите pH фосфатной буферной смеси, состоящей из 6 мл  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (в качестве кислоты) и 4 мл  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (в качестве соли) одинаковой концентрации.  $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,54 \cdot 10^{-7}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

83. Чему равна емкость буферного раствора, если на титрование 5 мл его израсходовано 4 мл 0,1 н  $\text{HCl}$ , сдвиг pH ( $\Delta\text{pH}$ ) равен 3.

87. К 100 мл буферного раствора для изменения pH от 7,35 до 7 надо добавить 3,6 мл 0,5 н раствора  $\text{HCl}$ . Вычислите буферную емкость по кислоте.

85. Вычислите  $[\text{H}^+]$  ацетатного буферного раствора, содержащего 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,01 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ).

86. Во сколько раз изменится  $[H^+]$  в буферном растворе, содержащем 0,1 М  $CH_3COOH$  и 0,01 М  $CH_3COONa$ , если разбавить его в 10 раз? Известно, что  $K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ .

87. Вычислите значение  $[H^+]$  в буферном растворе, содержащем 0,1 М  $CH_3COOH$  и 0,1 М  $CH_3COONa$  ( $K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ).

88. Аммиачно-аммонийный буферный раствор имеет  $pH = 9,3$ . Определите концентрацию  $NH_4OH$ , если  $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , а концентрация  $NH_4Cl$  составляет 0,1М.

89. Определите  $pH$  буферного раствора, содержащего 1 моль муравьиной кислоты и 1 моль формиата натрия, до разбавления и после разбавления в 50 раз, если  $pK_{HCOOH} = 3,75$ .

90. Определите  $pH$  буферного раствора, приготовленного смешением 20 мл 0,2 М раствора  $NH_4OH$  и 50 мл 0,5 М раствора  $NH_4Cl$ , если известно, что  $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

91. Рассчитайте, сколько и каких реагентов нужно взять для приготовления 20 мл буферного раствора с  $pH = 4,0$ .

92. Формиатный буферный раствор имеет  $pH = 3,8$ . Определите концентрацию муравьиной кислоты, если концентрация  $HCOONa$  равна 0,5М, а  $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .

93. Вычислите  $pH$  раствора, полученного смешением 50 мл 0,02 М раствора  $HCOOH$  и 100 мл 1 М раствора  $HCOONa$ .  $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .

## 5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

*Электрохимия* – это наука, изучающая физико-химические процессы, которые приводят к появлению электрического тока, и процессы, происходящие с веществами под действием электрического тока.

Современное применение электрохимии чрезвычайно разнообразно: от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными заболеваниями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих

электроэнергией космические корабли. Электрохимия находит применение для получения горючих топливных веществ, например, водорода, под действием солнечного света с помощью «фотоэлектрохимической» системы, для очистки воды, анализа окружающей среды, для регулирования содержания в мозговых тканях веществ, которые ответственны за возникновение таких заболеваний, как, например, болезнь Паркинсона. Электрохимия – это электроавтомобили, радиоприемники, электронные наручные и уличные часы, портативные магнитофоны. Даже некоторые виды современного оружия приводятся в действие от сигнала электрических батареек.

### 5.1. Основные термины и понятия электрохимии

**Электрический ток** – это упорядоченный поток заряженных частиц, которые перемещаются по проводнику. Проводники могут быть двух видов:

1. Проводники I рода (электронные проводники). Их электропроводность определяет направленный поток электронов, это в основном металлы.

2. Проводники II рода (электролитические, ионные) – это растворы или расплавы электролитов. В растворах и расплавах электролитов при приложении напряжения возникает упорядоченное движение ионов к электродам. Катионы ( $Kt^+$ ) перемещаются к отрицательно заряженному электроду (катоду). Анионы ( $An^-$ ) – к положительно заряженному электроду (аноду).

Протекание электрического тока в цепи происходит под действием электрического напряжения или разности потенциалов, измеряется в вольтах (В).

**Сила тока ( $I$ )** – электрический заряд, проходящий через поперечное сечение проводника в 1 секунду. Основной единицей измерения силы тока в системе СИ является ампер (А).

**Электрический заряд ( $Q$ )** (количество электричества) измеряется в кулонах (Кл).

**Кулон** – количество электрического заряда, переносимого током силой в 1 ампер за 1 секунду:  $Q = I \times t$ ,  $1\text{Кл} = 1\text{А} \times 1\text{с}$ . При перемещении заряда величиной в 1 кулон между точками с разностью потенциалов в 1 вольт выполняется работа в 1 Джоуль. Разность потенциалов (напряжение) связана с силой электрического тока законом Ома:  $U = I \times R$ .

**Сопротивление (R)** – величина, характеризующая противодействие цепи электрическому току. Единицей измерения сопротивления является  $\text{Ом}$ .

1  $\text{Ом}$  – сопротивление проводника, между концами которого при силе тока в 1 ампер возникает напряжение 1 вольт (В):  $1\text{Ом} = 1\text{В} \times \text{А}^{-1}$  ( $R = U/I$ ).

Сопротивление проводника прямо пропорционально длине проводника и обратно пропорционально площади его сечения:

$$R = \rho \times l / s,$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление ( $\text{Ом} \times \text{м}$ );

$l$  – длина проводника, м;

$s$  – сечение проводника,  $\text{м}^2$ .

**Электрическая (общая) проводимость (G)** – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Она является величиной, обратной сопротивлению:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \times l} = \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \times \text{м} \times \text{м}} = \frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1} \text{ симменс}$$

(См)

Общая электрическая проводимость является величиной нестандартной, поэтому чаще используют удельную электрическую проводимость.

**Удельная электрическая проводимость  $\alpha$ :**

$$\alpha = 1 / \rho,$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление, единица измерения

$$\kappa = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \frac{\text{См}}{\text{м}} = \text{См} \times \text{м}^{-1}$$

Физический смысл удельной проводимости заключается в том, что она численно равна силе тока (I), создаваемого ионами, которые содержатся в объеме  $1\text{ м}^3$  при напряжении 1В.

Удельная электрическая проводимость зависит:

1) от природы электролита: количество электричества зависит от заряда ионов, чем он выше, тем большее количество электричества переносит ион;

2) от концентрации раствора: при увеличении концентрации  $\kappa$  увеличивается до предельного значения, а затем падает;

3) от температуры: при повышении температуры скорость движения ионов возрастает, так как уменьшается вязкость раствора и увеличивается степень диссоциации.

**Эквивалентная электрическая проводимость ( $\lambda_v$ )** – это проводимость раствора электролита, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1м; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между электродами содержалась 1 молярная масса эквивалента вещества  $M_{\text{ЭК}}$  (В).

$$\lambda_v = \kappa \times V,$$

где V – разведение, величина, которая показывает объем раствора ( $\text{м}^3$ ), в котором растворена одна молярная масса эквивалентов вещества.

$$V = \frac{10^{-3}}{C_{\text{ЭК}}} = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

Тогда: 
$$\lambda_v = \kappa \times V = \kappa \times \frac{10^{-3}}{C_{\text{ЭК}}}$$

Эквивалентная электрическая проводимость зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации ( $\alpha$ ).

**Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении ( $\lambda_\infty$ ).**

При очень сильном (бесконечном) разбавлении степень электрической диссоциации у слабых электролитов равна единице. В этих условиях эквивалентная электрическая проводимость принимает максимальное значение, ее называют эквивалентной проводимостью при бесконечном разбавлении ( $\lambda_\infty$ ).

Эта величина зависит только от природы ионов и температуры. Если измерения проводить при  $t = t_{\max}$ , то можно устранить влияние температуры.

В 1879 г. Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш установил закон:

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a$$

Эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении равна сумме эквивалентных электрических проводимостей ионов: катионов  $\lambda_k$  и анионов  $\lambda_a$ .  $\lambda_k$  и  $\lambda_a$  называют также **подвижностями ионов**. Для многих ионов подвижности определены.

Например, для слабого электролита уксусной кислоты:



$$\lambda_\infty (\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\lambda_{\text{H}^+} = 315 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 35 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_\infty (\text{CH}_3 \text{COOH}) = 315 + 35 = 350 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

При бесконечном разбавлении  $\lambda_v = \lambda_\infty \alpha$ .

Это соотношение используют для расчета степени электрической диссоциации по электропроводности.

## 5.2. Электроды и гальванические элементы

**Электродами** называют проводники, имеющие электронную проводимость (металлы, графит) и находящиеся в контакте с

ионным проводником (раствором или расплавом электролита).

### ***Ионно-металлические электроды***

***Ионно-металлический электрод*** – это металл, погруженный в раствор, содержащий собственные катионы ( $\text{Me}^{z+}$ ). Схема ионно-металлического электрода:  $\text{Me}^0 | \text{Me}^{z+} \text{C}(\text{Me}^{z+})$ , где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз металл-раствор;  $\text{C}(\text{Me}^{z+})$  – молярная концентрация катионов металла в растворе, моль/л.

При погружении металла в раствор катионы поверхностного слоя металла взаимодействуют с ориентированными у поверхности металла полярными молекулами воды. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, а электроны остаются в металле:  $\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{z+}$ .

Этому равновесию соответствует равновесный потенциал ионно-металлического электрода  $\varphi(\text{Me})$ , величина которого зависит от свойств металла  $\varphi^0(\text{Me})$ , молярной концентрации его ионов в растворе и температуры ( $T, K$ ). Эта зависимость выражается уравнением Нернста и при  $T = 298K$  имеет вид:

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}) + \frac{0,059}{Z} \lg C(\text{Me}^{z+}), \text{ В (вольт)}$$

где  $\varphi^0(\text{Me})$  – стандартный потенциал ионно-металлического электрода в растворе с концентрацией катионов металла ( $\text{Me}^{z+}$ ), равной 1 моль/л и  $T=298K$ ,  $\varphi^0(\text{Me})$  характеризует окислительно-восстановительные свойства металла;

$Z$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

### ***Газовые электроды***

Состоят из металлического проводника (чаще всего платины), контактирующего одновременно с газом и электролитом. Металлический проводник не принимает участие в электродной реакции, а служит для передачи электронов к ионам в растворе и наоборот.

**Водородный электрод** – это инертный металл (чаще всего платинированная платина), соприкасающийся с ним электролит с определенным рН и газообразный водород ( $H_2$ ), омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз **Pt,  $H_2$  | раствор** в зависимости от рН раствора устанавливается равновесие:

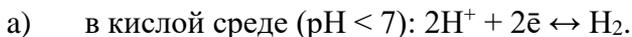
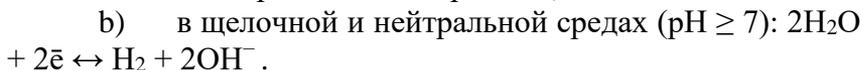


Схема водородного электрода **Pt,  $H_2$  |  $H^+$** .



Величина потенциала водородного электрода  $\varphi(H_2)$  зависит от рН раствора и при  $T = 289K$   $\varphi(H_2) = -0,059$  рН.

**Кислородный электрод** – это металл, соприкасающийся с ним электролит с определенным рН и газообразный кислород, омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз **Pt,  $O_2$  | раствор** в зависимости от рН устанавливается равновесие:

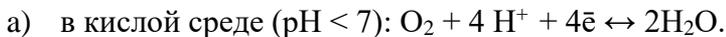


Схема кислородного электрода: **Pt,  $O_2$  |  $H^+$** .

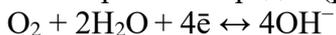


Схема кислородного электрода: **Pt,  $O_2$  |  $OH^-$** .

Величина потенциала кислородного электрода  $\varphi(O_2)$  при  $T = 289K$  и максимальной растворимости кислорода в воде при этой температуре, равной  $C(O_2) = 2,6 \cdot 10^{-4}$  М, рассчитывается по уравнению:

$$\varphi(O_2) = 1,213 - 0,059 \text{ рН}$$

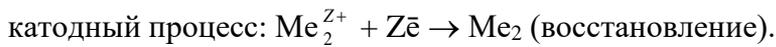
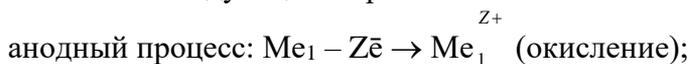
**Гальванический элемент** – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается за счет изменения свободной энергии химической реакции, протекающей в нем. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой проводником, образуют гальванический элемент. Схематически такой элемент изображается так:



где две вертикальные черты обозначают границу раздела между электролитами. Если  $\varphi_1(\text{Me}_2) < \varphi_2(\text{Me}_2)$ , то при соединении  $\text{Me}_1$  и  $\text{Me}_2$  между собой металлическим проводником электроны по этому проводнику самопроизвольно перейдут от электрода с меньшим потенциалом ( $\text{Me}_1$ ) к электроду с большим потенциалом ( $\text{Me}_2$ ). За счет этого перехода произойдет процесс окисления  $\text{Me}_1$  с переходом в раствор катионов  $\text{Me}_1^{z+}$  и процесс восстановления катионов из раствора на  $\text{Me}_2$ .

Процесс окисления называется **анодным**, а электрод, на котором он происходит, - анодом (А); процесс восстановления называется **катодным**, а электрод, на котором он происходит, - катодом (К).

Процессы, протекающие в гальваническом элементе, записываются следующим образом:



Токообразующая реакция получается суммированием катодного и анодного процессов с учетом того, что число электронов в этих процессах должно быть одинаково. Причиной возникновения электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов, за счет которой совершается электрическая работа ( $W_3$ ):

$$W_3 = z \times F E_{г.э.},$$

где  $F$  – число Фарадея,  $F=96500$  Кл;

$z$  – число электронов;

$E_{г.э.}$  – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС), В.

ЭДС элемента - максимальная разность потенциалов, которая может быть получена при работе гальванического элемента:

$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

где  $\varphi_{\text{к}}$ ,  $\varphi_{\text{а}}$  – равновесные потенциалы катода и анода гальванического элемента, В.

С другой стороны, максимальная полезная работа ( $W_{\text{х.р.}}$ ), которую совершает система при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса токообразующей реакции:

$$W_{\text{х.р.}} = \Delta G_f^\circ (\text{Me}_1^{Z+}) - \Delta G_f^\circ (\text{Me}_2^{Z+}), \text{ Дж},$$

где  $\Delta G_f^\circ (\text{Me}_1^{Z+})$ ,  $\Delta G_f^\circ (\text{Me}_2^{Z+})$ , – стандартная энергия Гиббса образования соответствующих ионов, Дж/моль (значения  $\Delta G_f^\circ$  приводятся в термодинамических справочниках).

$$\text{Так как } W_{\text{э}} = W_{\text{х.р.}}, \text{ то } E_{\text{Г.Э.}} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{zF}.$$

Термодинамическое условие работы гальванического элемента:

$$E_{\text{Г.Э.}} > 0 \text{ или } \varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$$

### ***Концентрационный гальванический элемент (ГЭ)***

состоит из электродов одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого металла разной концентрации. Схема концентрационного ГЭ:



Если  $\text{C}_1(\text{Me}^{Z+}) < \text{C}_2(\text{Me}^{Z+})$ , то, согласно уравнению Нерста,  $\varphi_1 < \varphi_2$  и электрод 1 будет анодом, а электрод 2 – катодом. Электродные процессы:



$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_{\text{р}}(\text{Me}) = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{к}}(\text{Me}^{Z+})}{C_{\text{а}}(\text{Me}^{Z+})}.$$

Концентрационный ГЭ работает до тех пор, пока концентрации металлов у катода и анода не сравняются.

### 5.3. Электрохимическая коррозия Методы защиты металлов от коррозии

*Электрохимическая коррозия* – самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в среде электролита, обусловленный возникновением внутри системы электрического тока.

*Причинами* электрохимической коррозии являются: энергетическая неоднородность металлов и наличие на их поверхности катодных и анодных участков, т.е. образование коррозионных микрогальванических элементов. При этом, как и в ГЭ,  $\varphi_k > \varphi_a$ . Условием протекания электрохимической коррозии является наличие двух сопряженных процессов:

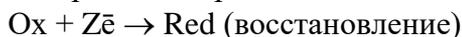
А. Анодного – переход металла с анодных участков поверхности в раствор в виде ионов:



Эквивалентное количество электронов остается в металле и переходит к катодным участкам поверхности; потенциал анодного процесса определяется стандартными электродным потенциалом корродирующего металла:

$$\varphi_A = \varphi^\circ(\text{Me})$$

Б. Катодного – связывание электронов, образующихся в анодном процессе, каким-либо веществом – окислителем (Ох), находящимся в среде электролит:



Процесс связывания электронов называется деполяризацией, а вещества-окислители – деполяризаторами. Деполяризация протекает на катодных участках поверхности. Потенциал катодного процесса определяется потенциалом окислителя (деполяризатора):

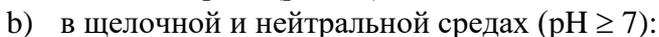
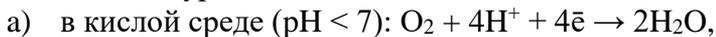
$$\varphi_k = \varphi(\text{Ox})$$

#### *Механизм коррозии*

В воде и растворах, соприкасающихся с воздухом, основными деполяризаторами являются  $\text{O}_2$ , ионы  $\text{H}^+$  и вода.

Депольяризатор определяет вид коррозии и катодного процесса. Различают следующие виды коррозии:

**А. Коррозия с кислородной депольяризацией** – это коррозия с участием кислорода. Катодный процесс в зависимости от рН описывается уравнениями:



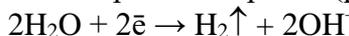
Потенциал катодного процесса определяется потенциалом кислородного электрода:  $\varphi_{\text{к}} = \varphi(\text{O}_2)$ .

Схема коррозионного ГЭ:



**Б. Коррозия с водородной депольяризацией** сопровождается выделением водорода на катодных участках.

Катодный процесс описывается уравнениями:



Потенциал катодного процесса определяется потенциалом водородного электрода:  $\varphi_{\text{к}} = \varphi(\text{H}_2)$ .

Схема коррозионного ГЭ:



Электрохимическая коррозия возможна при условии, что электроны с анодных участков постоянно перетекают на катодные, а затем удаляются с них окислителем. Следовательно, термодинамическое условие протекания коррозии  $\varphi_{\text{А}} < \varphi_{\text{К}}$  или  $\varphi(\text{Me}) < \varphi(\text{Ox})$ .

В присутствии кислорода возможны следующие виды коррозии:

А. Если  $\varphi^\circ(\text{Me}) > \varphi(\text{O}_2)$  – коррозия металла невозможна.

Б. Если  $\varphi(\text{H}_2) < \varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi^\circ(\text{O}_2)$ , возможна коррозия металла с кислородной депольяризацией.

В. Если  $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$ , возможна коррозия со смешанной кислородной и водородной депольяризацией, которая описывается вышеприведенными уравнениями.

Если кислород в системе отсутствует и нет других окислителей, то возможна коррозия с водородной деполяризацией при условии  $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$ .

### ***Основные методы защиты металлов от коррозии***

Полностью предотвратить процессы коррозии металлов невозможно, однако существует ряд способов их защиты. Одним из основных является нанесение защитных покрытий, которые делятся на неметаллические неорганические (оксидные, фосфатные, хроматные), неметаллические органические (лакокрасочные и полимерные) и металлические. Неметаллические покрытия защищают металлы от коррозии, изолируя их от контакта с внешней средой. Металлические покрытия по характеру защитного действия делятся на анодные и катодные.

***Анодным*** называется покрытие, стандартный потенциал которого меньше, чем у защищаемого металла. При нарушении слоя анодного покрытия возникают коррозионные гальванические элементы, в которых металл покрытия играет роль анода и разрушается, а на защищаемом металле – катоде восстанавливается окислитель. Например, покрытие железа цинком (оцинкованное железо).

***Катодным*** называется покрытие, стандартный потенциал которого больше, чем у защищаемого металла. При нарушении катодного покрытия образуется ГЭ, в котором металлическое покрытие будет катодом, а защищаемый металл – анодом. При разрушении слоя катодного покрытия разрушается изделие. Например, покрытие железа оловом (белая жемчужина).

## 5.4. Электролиз

**Электролиз** – это совокупность процессов, проходящих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

**Электролиты** – проводники второго рода.

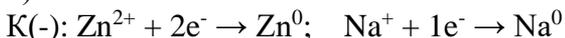
При электролизе **катод** служит **восстановителем** (отдает электроны катионам), а **анод** – **окислителем** (принимает электроны от анионов).

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде (К) и окисления на аноде (А). Эти процессы называются процессами (реакциями) **электровосстановления и электроокисления**. Восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей.

Различают электролиз **расплавов** и **растворов** электролитов.

**Электролиз расплавов солей:**

1) Все катионы металлов восстанавливаются на катоде:



2) Анионы бескислородных кислот окисляются на аноде:



3) Анионы кислородсодержащих кислот образуют соответствующий кислотный оксид и кислород:



**Электролиз водных растворов электролитов**

На ход процесса электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают

- природа растворителя,
- материал электродов,
- плотность тока на них и другие факторы.

В водных растворах электролитов, кроме гидратированных катионов и анионов, присутствуют молекулы воды,

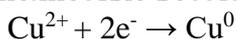
которые также могут подвергаться электрохимическому окислению и восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать на электродах при электролизе, зависит от значения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем.

### ***Катодные процессы.***

При прочих равных условиях ионы металлов восстанавливаются на катоде тем легче, чем менее активен металл, чем дальше вправо он расположен в ряду напряжений.

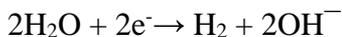
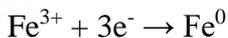
1) Катионы металлов, имеющие электродный потенциал более высокий, чем у ионов водорода  $H^+$  (в ряду напряжений эти металлы стоят после  $H_2$ ), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде:



2) Катионы металлов, имеющие низкую величину электродного потенциала (от начала ряда напряжения по алюминий включительно), не восстанавливаются на катоде и остаются в растворе, на катоде идет процесс электрохимического восстановления водорода из молекул воды:



3) Катионы металлов, имеющие электродный потенциал ниже, чем у ионов водорода ( $H^+$ ), но выше, чем у ионов алюминия ( $Al^{3+}$ ), т.е. стоящих между  $Zn^{2+} \rightarrow Me^{n+} \leftarrow H_2$ , при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с водородом.



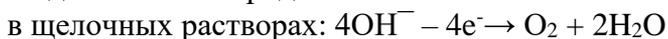
Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов электролитов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений.

### ***Анодные процессы.***

При электролизе веществ используются инертные, не изменяющиеся в процессе электролиза аноды (графитовые, платиновые) и растворимые аноды, окисляющиеся в процессе электролиза легче, чем анионы (из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов).

1) Анионы бескислородных кислот ( $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) при их достаточной концентрации легко окисляются до соответствующих простых веществ.

2) При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также плавиковой кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода:



### **5.5. Задачи для выполнения контрольной работы**

94. Вычислите потенциал никелевого электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,12 г нитрата никеля.  $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23В$ .

95. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных цинкового и серебряного электродов, если  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763В$ , а  $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799В$ . Напишите схему гальванического элемента и реакции на электродах.

96. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и цинкового электродов. Составьте схему гальванического элемента и уравнения реакций, протекающих на электродах, если известно, что  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763В$ .

97. Составьте схему свинцово-цинкового гальванического элемента, напишите реакции на электродах, рассчитайте ЭДС, если  $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763В$ ,  $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126В$ , а концентрации  $[Pb^{2+}] = 0,01$  моль/л;  $[Zn^{2+}] = 0,05$  моль/л.

98. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$ ).

99. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает реакция  $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ . Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, рассчитайте ЭДС, если  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$  моль/л ( $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$ ).

100. Рассчитайте электродвижущую силу Fe - Pb гальванического элемента, если концентрации  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  равны 0,1М.

101. Имеется Ni - Co гальванический элемент, концентрация электролита  $\text{Co}^{2+}$  равна 1М. Рассчитайте концентрацию  $\text{Ni}^{2+}$  в условиях, когда потенциал никеля равен нормальному электродному потенциалу кобальта.

$$(E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}, E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}).$$

102. Электродвижущая сила Cu - Zn гальванического элемента равна 1,04В. Рассчитайте концентрацию ионов меди в медном электролите. Концентрация цинкового электролита 0,1М.  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$ .

103. Рассчитайте потенциал никелевого электрода, погруженного в 400 мл раствора, содержащего 0,24г нитрата никеля; ( $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$ ).

104. Рассчитайте концентрацию раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , если ЭДС Ni - Co гальванического элемента равна 0. Концентрация  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  составляет 0,1М.

$$(E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}, E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}).$$

105. При работе гальванического элемента на электродах протекают процессы:  $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$ . Составьте схему гальванического элемента и рассчитайте ЭДС, если  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05\text{М}$ , а  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01\text{М}$ .

$$(E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}, E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}).$$

106. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ( $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$ ).

107. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, погруженного в 120 мл раствора, содержащего 0,1 г  $\text{AlCl}_3$ ; ( $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66\text{В}$ ).

108. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекают процессы  $\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ . Рассчитайте ЭДС этого элемента, если  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0,001$  моль/л.

110. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и медного электродов, если  $[\text{CuSO}_4] = 0,001\text{М}$ . Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

111. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах гальванического элемента:  $\text{Pb}|0,001\text{М Pb}(\text{NO}_3)_2||1\text{М Pb}(\text{NO}_3)_2|\text{Pb}$ ;  $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$ . Рассчитайте ЭДС.

112. Вычислите потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,2г  $\text{ZnSO}_4$ . ( $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$ ).

113. Вычислите ЭДС медно-таллиевого гальванического элемента в стандартных условиях, если.  $E^0_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,005\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$ .

114. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,05М раствор  $\text{NiSO}_4$ , и медным электродом, погруженным в 0,02М раствор  $\text{CuSO}_4$ . ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$ ,  $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$ ).

115. Какие процессы идут на катоде и аноде, если подвергнуть электролизу водные растворы следующих солей:

а)  $\text{LiBr}$ ; б)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; в)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; г)  $\text{FeBr}_3$ ; д)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; е)  $\text{CoCl}_2$ ; ж)  $\text{KMnO}_4$ ; з)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; и)  $\text{NiSO}_4$ ; к)  $\text{ZnCl}_2$ ; л)  $\text{KNO}_3$

116. Какие процессы протекают у катода и анода при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$ : а) на угольном аноде; б) на медном аноде.

117. Почему щелочные металлы нельзя получить электролизом водных растворов их солей? Ответ обосновать. Как получить щелочные металлы в свободном состоянии?

118. Составить электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора  $\text{NiCl}_2$ : а) на угольном аноде; б) на никелевом аноде.

119. При электролизе какого раствора на аноде выделяется кислород: а) нитрата свинца; б) хлорида магния; в) иодида калия; г) сульфата натрия?

120. При электролизе какого раствора на аноде выделяется только водород: а) нитрат висмута; б) нитрат кобальта; в) нитрат железа; г) нитрат кальция.

121. Составить схемы электролиза водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NiSO}_4$  (на угольном аноде). Какие объемы хлора и кислорода выделяются на аноде, если электролиз вести 30 мин при силе тока 5А?

122. Определить эквивалентную массу и название двухвалентного металла, зная, что при пропускании через раствор его соли тока силой в 5А в течение 30 мин выделилось 2,96 г металла.

123. Определить эквивалентную массу и название двухвалентного металла, если для выделения 1г этого металла из раствора его соли потребовалось затратить 2966,36 Кл.

125. Составить схему электролиза водного раствора сульфата кадмия при угольном аноде. Сколько граммов кадмия выделится на катоде, если на аноде образуется 1,12л кислорода при н.у.

126. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора  $\text{ZnSO}_4$  (анод угольный)? Какой объем кислорода (при н.у.) образуется на аноде, если на катоде выделится 0,65г цинка?

127. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{AgNO}_3$  при серебряном аноде? Как изменится масса анода, если через раствор пропустить ток силой 2А в течение 5ч?

128. Составить схемы электролиза водного раствора соли  $\text{CuCl}_2$  (анод угольный). Какие продукты и в каком количестве выделяются на электродах, если электролиз вести 2 ч при силе тока 5А (количество газа рассчитать в объемных единицах при н.у.).

129. Какие процессы протекают на электродах при электролизе раствора сульфата никеля (электроды никелевые)? Как изменится масса анода, если через этот раствор пропустить ток силой 3А в течение 2 ч?

130. Сколько электричества нужно пропустить через раствор, чтобы получить 1т NaOH при электролизе раствора NaCl?

131. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течении 3 часов. Составить электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Каков объем газов при нормальных условиях выделится на катоде и аноде?

132. Определить силу тока, необходимую для процесса электролиза расплава хлорида свинца в течение 10 часов, чтобы получить 0,5 кг свинца.

## 6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсированностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин «поверхностная энергия» обычно используется применительно к границе раздела фаз газ - твердое тело. Для границы раздела жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело применяют термин «межфазная энергия». Для границы раздела фаз жидкость – газ (пар) обычно используют термин «удельная (на  $1 \text{ м}^2$ ) поверхностная энергия», называемая поверхностным натяжением, которое равно работе образования единицы площади раздела фаз ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ). Обычно под *поверхностной энергией* понимается энергия Гиббса образования поверхности  $\Delta G$ . Она равна произведению удельной поверхностной энергии  $\sigma$  на площадь поверхности раздела фаз  $S$ :  $\Delta G = \sigma \times S$ .

Удельная поверхностная энергия определяется природой вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия.

Вследствие наличия поверхностной энергии на границе раздела фаз происходит накопление тех или иных частиц. Изменение концентрации вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией. *Адсорбция* – это разновидность сорбции, т.е. поглощение одного вещества другими веществами. Если вещество поглощается всем объемом другого, то происходит абсорбция, если вещество концентрируется на поверхности раздела фаз, то имеет место адсорбция. Вещество, способное поглощать, адсорбировать другое, называется *адсорбентом*, вещество, которое может адсорбироваться – *адсорбтивом*, а адсорбированное вещество *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

По природе сил взаимодействия адсорбента и адсорбтивом различают адсорбцию физическую и химическую. Физическая адсорбция вызывается силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Теплота физической адсорбции составляет 8,3–25,1 КДж/моль. Процесс физической адсорбции протекает быстро, так как не требует активации молекул.

Химическая адсорбция осуществляется за счет химических сил межмолекулярного взаимодействия и называется хемосорбцией. Хемосорбция сопровождается взаимодействием адсорбента и адсорбтива и является практически необратимым процессом. Тепловой эффект хемосорбции сопоставим с тепловым эффектом химических реакций и достигает 500 КДж/моль. Примером хемосорбции является адсорбция кислорода поверхностью активированного угля. При нагревании системы поверхности удаляется не  $O_2$ , а  $CO$ .

Величину адсорбции обозначают ( $\Gamma$ ) и выражают количеством вещества-адсорбата ( $n$ ) на единицу поверхности адсорбента ( $S$ ) или массы адсорбента ( $m$ ). Вычисляют по формулам:

$$\Gamma = \frac{n}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = \frac{n}{m}$$

Адсорбция может происходить на границе раздела: жидкость – газ; жидкость – жидкость; твердое тело – газ; твердое тело – раствор. Зависимость величины адсорбции от концентрации раствора устанавливает уравнение изотермы Гиббса, которое универсально с точки зрения термодинамики и применимо к границам раздела любых фаз:

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

где  $\Gamma$  — величина адсорбции, моль/кг или моль/м<sup>2</sup>;

$C$  – концентрация раствора, моль/л;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$d\delta/dC$  – мера поверхностной активности адсорбтива, (Дж·л)/(м·моль). Знак производной  $d\delta/dC$  указывает на характер зависимости.

Адсорбция на границе твердое тело – раствор имеет сложный характер из-за физической неоднородности поверхности твердых тел. В процессе адсорбции участвует не только внешняя, но и внутренняя поверхность адсорбента. Кроме того, адсорбция из растворов на твердом адсорбенте осложняется наличием третьего компонента – среды, молекулы которой могут также адсорбироваться на его поверхности.

Адсорбцию растворов средних концентраций и газов средних давлений на твердой поверхности описывает эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Применительно к адсорбции растворов на твердом адсорбенте уравнение Фрейндлиха имеет вид

$$\Gamma = K \cdot C^{1/a},$$

$1/a$  – константа (адсорбционный показатель), зависит от природы адсорбента и температуры.  $1/a = 0,1-1$ .

Более универсальной является теория межмолекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра выведено на основании теоретических предпосылок и справедливо для широкого интервала концентрации и разных границ раздела фаз (жидкость – газ; жидкость – жидкость; твёрдое – газ; твёрдое – жидкость). Изотерма адсорбции Ленгмюра выражается уравнением

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C + B},$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, моль/кг;

$\Gamma_{\max}$  – величина предельной адсорбции, моль/кг;

$C$  – концентрация раствора, моль/кг;

$B$  – константа равновесия адсорбции.

Величина константы  $B$  зависит от природы адсорбента и адсорбтива. При низких концентрациях адсорбция растёт линейно с увеличением концентрации. При высоких концентрациях ( $C \gg B$ ) значением  $B$  в знаменателе можно пренебречь, тогда  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ . Это означает, что с увеличением концентрации адсорбция достигает предельного значения ( $\Gamma_{\max}$ ).

Адсорбционные явления широко распространены в природе. Горные породы и почвы являются адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Легочная ткань подобна адсорбенту носителю, на котором удерживается гемоглобин крови, обеспечивающий перенос кислорода в организме. Многие функции биологических мембран живой клетки связаны со свойствами их поверхности. Общая площадь биологических мембран в организме человека достигает тысяч квадратных метров.

## II. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Предметом* изучения коллоидной химии являются **высокодисперсные микрогетерогенные системы**, состоящие из дисперсной фазы равномерно распределенной в твердой, жидкой или газообразной дисперсионной среде. Дисперсная фаза обладает высокой дисперсностью, чем мельче частицы, тем выше степень дисперсности. **Степень дисперсности** – это величина, обратная размеру (диаметру) дисперсной частицы. Она определяется по формуле:

$$D = 1/a,$$

где  $D$  – степень дисперсности,  $m^{-1}$ ;  
 $a$  – диаметр частицы.

### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Классификацию дисперсных систем проводят на основании различных признаков: размера частиц, агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды, характеристик взаимодействия частиц.

По **степени дисперсности** системы подразделяют на три типа:

1. Молекулярные или ионные растворы:  $a < 10^{-9}$  м.

Частицы этих систем представляют собой молекулы или ионы, а сами системы являются истинными растворами, обладающими и кинетической и термодинамической устойчивостью.

2. Коллоидные системы:  $a = 10^{-7} - 10^{-9}$  м.

Это системы с хорошо развитой поверхностью раздела между фазами. Их частицы не оседают под действием силы тяжести, проходят через бумажные фильтры, но задерживаются растительными и животными мембранами. Благодаря малому размеру частиц и их непрерывному движению, эти системы кинетически устойчивы. Важной особенностью

коллоидных систем является их высокая агрегативная устойчивость, которая проявляется в способности системы сохранять постоянной во времени степень дисперсности. Этот тип устойчивости связан с наличием на поверхности частиц двойного ионного и адсорбционно-сольватного слоев. Первый из них обуславливает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц, а второй препятствует соприкосновению частиц и их слипанию.

Однако, являясь высокодисперсными гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, они обладают избытком поверхностной энергии, что объясняет их термодинамическую неустойчивость. Коллоидные системы прозрачны, рассеивают свет (опалесцируют).

### 3. Грубодисперсные системы: $a > 10^{-7}$ м.

Эти системы кинетически неустойчивы, под действием силы тяжести расслаиваются на две фазы. К таким системам относят: а) суспензии - взвеси глины, крахмала, муки, дрожжей в воде, холодное молоко; б) эмульсии - масло в воде, вода в нефти; в) пены – пивная, мыльная, противопожарная; г) дымы; д) пыли – сахарная, мучная, цементная и др.

Таким образом, коллоидные системы, называемые иначе золями, занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубыми дисперсиями.

По **агрегатному состоянию** дисперсной фазы и дисперсионной среды можно выделить следующие типы дисперсных систем (табл. 13).

По **кинетическим свойствам** дисперсной фазы дисперсные системы подразделяют на два класса:

1) свободнодисперсные – системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, суспензии, эмульсии);

2) связанодисперсные – системы, в которых одна из фаз закреплена и не может перемещаться свободно (гели, студни, пены).

**Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды**

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Т/Г аэрозоли	Сахарная и мучная пыль, табачный дым, цементная пыль
	Жидкая	Т/Ж эмульсии	Холодное молоко, коллоидные растворы металлов
	Твердая	Т/Т твердые растворы	Сплавы металлов, искусственные драгоценные камни, цветные стекла
Жидкая	Газообразная	Ж/Г аэрозоли	Аэрозоли: туман, облака, бытовая химия
	Жидкая	Ж/Ж эмульсии	Горячее молоко, крема, мази
	Твердая	Ж/Т	Опал, жемчуг и другие минералы
Газ	Жидкая	Г/Ж пены	Муссы для волос, пиво
	Твердая	Г/Т	Пенопласт, пемза, активированный уголь

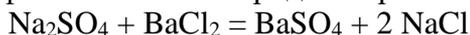
По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные системы делят на две группы: лиофильные и лиофобные. Лيوфобными называют коллоидные системы, у которых дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой. К ним относятся золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, золи благородных металлов. Леофильными называют коллоидные системы, в

которых дисперсная фаза активно взаимодействует с дисперсионной средой. Лиофильные коллоиды образуются при самопроизвольном растворении веществ в соответствующих растворителях. К ним относятся водные растворы белков, целлюлозы, крахмала, растворы каучуков в жидких углеводородах.

## 2. СТРОЕНИЕ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Коллоидные системы, в которых дисперсной фазой является нерастворимое вещество, а дисперсионной средой жидкость называют золями. Структурной единицей дисперсной фазы является мицелла, частица, состав которой зависит от условий получения золя.

В качестве примера рассмотрим строение коллоидных частиц (мицелл) сульфата бария, полученного в реакции обмена между сульфатом калия и хлоридом бария:



Для получения устойчивого золя необходимо, чтобы один из электролитов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{BaCl}_2$  присутствовал в избытке в качестве стабилизатора. В этих условиях нерастворимое вещество не выпадает в осадок, а переходит в коллоидное состояние – образуется золь. *Нерастворимое вещество*, образовавшееся в результате реакции, называют *зародышем* или *агрегатом* и обозначают  $m \text{BaSO}_4$ . Коэффициент  $m$  указывает число частиц вещества.

Написав уравнение диссоциации вещества, взятого в избытке, определяют природу *потенциалопределяющих ионов* (ПОИ), которые адсорбируются непосредственно на зародыше согласно правилу Пескова – Фаянса: на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку. Другой ион электролита называют *противоионом* (ПИ).



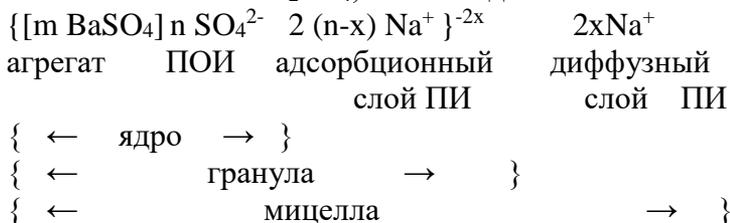
ПИ ПОИ

Потенциалопределяющие ионы, которые адсорбируются на зародыше, обозначаются  $n \text{SO}_4^{2-}$ . Зародыш с

потенциалопределяющими ионами образуют ядро мицеллы. Часть противоионов адсорбируется непосредственно на ядре и составляет адсорбционный слой противоионов, его обозначают  $2(n-x) Na^+$ .

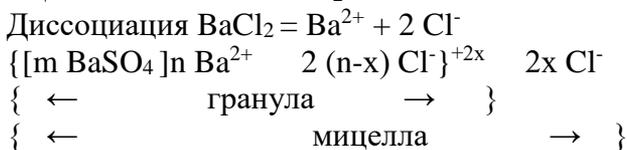
Ядро с адсорбционным слоем противоионов составляет гранулу мицеллы или коллоидную частицу. Гранула имеет заряд, знак которого определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, в данном случае его обозначают  $2x^-$ .

Заряд гранулы нейтрализуется противоионами диффузного слоя, число которых составит  $2xNa^+$ . Гранула вместе с диффузным слоем составляет мицеллу золя, которая не имеет заряда. Таким образом, схема строения мицеллы золя  $BaSO_4$ , полученного в избытке  $Na_2SO_4$ , имеет вид:



Как следует из строения мицеллы  $BaSO_4$ , на поверхности кристалла  $BaSO_4$  образовался двойной электрический слой (ДЭС). Потенциалопределяющие ионы адсорбционного слоя ( $n SO_4^{2-}$ ) образуют первый слой двойного электрического слоя, а все противоионы – его второй слой, ионы которого делятся на плотный адсорбционный слой  $2(n-x) Na^+$  и подвижный диффузный слой ( $2x Na^+$ ).

Рассуждая подобным образом, можно записать формулу мицеллы в избытке  $BaCl_2$ .



Мицеллы зольей электронейтральны. Числа  $m, n, x$  изменяются в широких пределах в зависимости от условий получения золя. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя образуют коллоидную частицу или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд.

### **3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ИЛИ СИСТЕМ**

Основными способами получения дисперсных систем являются диспергирование и конденсация.

**Метод диспергирования** заключается в тонком измельчении твердых материалов или жидкостей и распределении их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются коллоидно-дисперсные системы.

Механическое диспергирование включает дробление веществ до частиц коллоидных размеров.

Физико-химическое диспергирование (пептизация) – это процесс превращения в коллоидную систему свежеприготовленного осадка с частицами коллоидной степени дисперсности. В этом случае не изменяется степень дисперсности частиц, а происходит только их разъединение. Метод основан на действии электролитов – пептизаторов, способных хорошо адсорбироваться на поверхности частиц и сообщать им заряд. Вследствие приобретенного заряда частицы отталкиваются друг от друга, и коллоидный частицы равномерно распределяется по объему раствора.

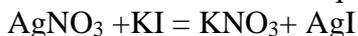
**Метод конденсации** состоит в укрупнении частиц или агрегации молекул и ионов. Конденсация может быть физической и химической. В том и в другом случае метод конденсации основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную степень дисперсности частиц.

К методам физической конденсации относят метод конденсации испаряющегося вещества при понижении температуры и метод замены растворителя. Последний метод основан

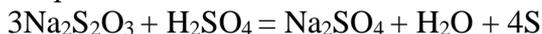
на том, что растворитель в истинном растворе заменяется на другой, в котором это вещество не растворяется.

К методам химической конденсации относятся процессы получения золь в ходе химических реакций различных типов: окисления- восстановления, гидролиза, обмена, разложения.

Например, образование золя йодида серебра:



или золя серы:



В результате протекания подобных реакций в условиях малой концентрации реагирующих веществ вместо ожидаемого осадка образуется золь труднорастворимого вещества.

Коллоидные системы, полученные методом химической конденсации, содержат примеси молекул и ионов электролитов. Для их очистки используют способность мелкопористых пленок (мембран) задерживать частицы дисперсной фазы. Метод основан на разнице размеров частиц и скорости диффузии истинно и коллоидно растворенных веществ через полупроницаемые перегородки и называется *диализом*. Прибор для очистки золь называется диализатором. В качестве полупроницаемых мембран используют пергамент, пленки из нитро- и ацетилцеллюлозы, коллодия и целлофана. Скорость диализа мала, но ее можно значительно увеличивать действием электрического тока на ионы растворенной примеси. Такой метод очистки называют *электродиализом*.

Используя мелкопористые материалы, коллоидные системы можно концентрировать, «продавливая» их через ультрафильтры (полимерные пленки с размером пор  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  см). Этот метод называется *ультрафильтрацией*.

#### 4. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. ПОТЕНЦИАЛЫ ДЭС

Независимо от механизма образования ДЭС неперенным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое потенциалобразующих ионов. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго слоя из ионов противоположного знака. Образование двойного слоя ионов приводит к появлению электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы первого слоя, фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней поверхностный или  *$\phi$ -потенциал*. Знак  $\phi$ -потенциала совпадает со знаком заряда ПОИ. Величина  $\phi$ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц. Прямых методов его измерения не имеется.

Второй потенциал, характеризующий двойной слой ионов, называют *электрокинетическим* или  *$\zeta$ -потенциалом* (дзета – потенциалом). Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле (гранулой) и окружающей жидкостью. Дзета – потенциал близок по величине потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоя противоионов.

Благодаря наличию дзета – потенциала на границах скольжения частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания препятствуют процессам агрегации. Таким образом,  $\zeta$  – потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных зольей.

## 5. МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос.

**Броуновское движение** – это непрерывное хаотическое движение частиц дисперсной фазы под действием ударов частиц дисперсионной среды.

**Диффузия** – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц дисперсной фазы по всему объему системы под влиянием броуновского движения.

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическими и кинетическими свойствами дисперсных систем. Если к коллоидной системе приложит разность потенциалов, то дисперсная фаза и дисперсионная среда двигаются в разных направлениях. Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называют **электрофорезом**. При электрофорезе происходит направленное перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле постоянного тока к электроду, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц. Противоионы диффузного слоя перемещаются при этом к противоположному электроду. Скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине  $\zeta$  – потенциала.

Величина  $\zeta$  - потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных частиц **уравнением Гельмгольца – Смолуховского**:

$$\zeta = K \pi \eta V / \varepsilon X,$$

где  $K$  – коэффициент, зависящий от формы частиц;

$\eta$  – вязкость среды;

$V$  - линейная скорость перемещения частиц;

$\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$X$  - напряженность поля.

Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину  $\zeta$  - потенциала.

Перемещение дисперсной фазы через неподвижную мембрану под действием приложенного напряжения называют *электроосмосом*.

## 6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптические свойства дисперсных систем обусловлены их гетерогенностью и дисперсностью. На оптические свойства влияют структура, размер и форма частиц дисперсной системы. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается следующими явлениями: преломлением, поглощением, отражением и рассеянием. Преобладание какого-либо из этих явлений зависит в основном от соотношения длины волны света и размера частиц дисперсной фазы.

В грубодисперсных системах размер частиц больше длины волны видимого света, поэтому световые лучи, проходящие через грубодисперсную систему, отражаются и преломляются на границе частиц со средой, обуславливая их мутность.

В истинных растворах светорассеяние ничтожно мало, так как размер частиц дисперсной фазы очень мал и нет препятствий для прохождения лучей.

Наиболее характерным оптическим свойством коллоидных систем является опалесценция (светорассеяние). Коллоидные частицы меньше длины волны света, поэтому рассеяние света обусловлено не отражением от поверхности частиц, а дифракцией. Рассеяние света было исследовано Тиндалем, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора световым пучком его путь при наблюдении сбоку имеет форму светящегося конуса – *конуса Тиндаля*.

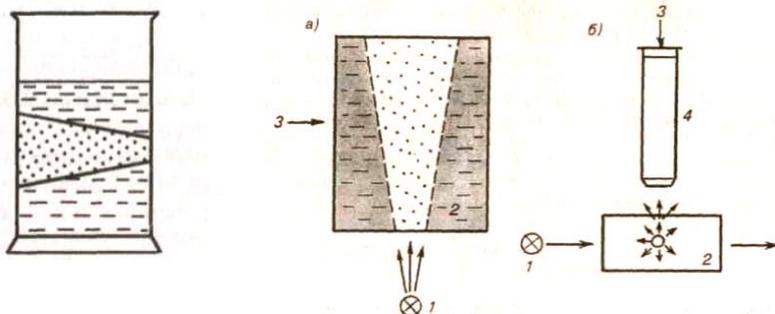


Рис. 4. Конус Тиндаля

Для интенсивности рассеянного света Релеем была выведена зависимость:

$$I_p = 24\pi^3 I_o \times [(n_1^2 - n_2^2) v V^2 / (n_1^2 + 2n_2^2) \lambda^4],$$

где  $I_p$  – интенсивность рассеянного света;

$I_o$  – интенсивность падающего света;

$n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

$v$  – концентрация;

$V$  – объем одной частицы;

$\lambda$  – длина световой волны.

Из уравнения видно, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматичен, то при боковом освещении золи имеют синеватую окраску, а в проходящем – красную.

На интенсивности рассеяния лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего цвета для светомаскировки и красного для сигналов опасности. Красный свет виден на большом расстоянии из-за малого светорассеяния. По этой причине противотуманные фары имеют оранжевую окраску.

## 7. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Н.П. Песков ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной*. Седиментационная устойчивость позволяет сохранять равномерное распределение частиц в объеме. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность сохранять во времени степень дисперсности. Причиной этого типа устойчивости является наличие одинакового заряда коллоидных частиц.

Вопросы устойчивости дисперсных систем занимают важное место в коллоидной химии. Обладая большой суммарной площадью поверхности раздела фаз, дисперсные системы имеют избыток свободной поверхностной энергии

$$G = \sigma S,$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;

$S$  – суммарная площадь поверхности раздела фаз.

Вследствие этого коллоидные системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние с меньшим значением  $G$ . Это возможно либо за счет уменьшения  $\sigma$ , либо уменьшения  $S$  (укрупнения частиц). Процесс объединения частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, сопровождающиеся выпадением осадка труднорастворимого вещества, называют *коагуляцией*.

Коагуляция протекает самопроизвольно, т.к. ведет к уменьшению суммарной поверхности и, следовательно, снижению поверхностной энергии. Факторами, вызывающими коагуляцию, могут быть: изменение температуры, действие

света, различных излучений, механическое воздействие. Однако наиболее важным фактором является действие электролитов. Электролиты, добавленные к золям, быстро и резко влияют на величину  $\phi$  и  $\zeta$  – потенциалов, вызывая сжатие ДЭС.

Закономерности влияния электролитов на процессы коагуляции установлены Шульце и Гарди и известны как правило Шульце – Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона- коагулятора.

Минимальная концентрация электролита, при которой данный электролит вызывает коагуляцию, называется **порогом коагуляции**.

Его рассчитывают:

$$C_k = (C_{эк} \times V) \text{ электролита} / (V \text{ золя} + V \text{ электролита}) \quad (\text{моль/л}),$$

где  $C_{эк}$  – молярная концентрация эквивалентов электролита;

$V$  золя - объем золя (л);

$V$  электролита – объем электролита (л).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью**:

$$V_k = 1 / C_k \quad (\text{л/моль})$$

Коагулирующая способность равна объему золя в литрах, скоагулированного одним молем электролита.

Отношение порогов коагуляции для ионов разных зарядов было найдено теоретически Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау, и названо **законом шестой степени**. Согласно закону Дерягина- Ландау соотношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов имеет вид:

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = (1/1)^6 = (1/2)^6 = (1/3)^6 = 730:11: 1$$

Правило Шульце – Гарди на основании опытных данных дает для тех же ионов соотношение 500: 25: 1.

Таким образом, с увеличением зарядов ионов – коагуляторов порог коагуляции уменьшается, а коагулирующая способность возрастает.

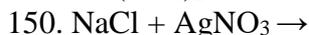
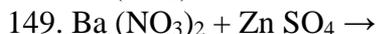
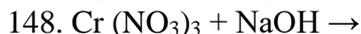
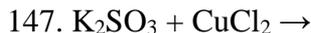
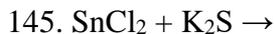
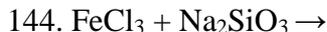
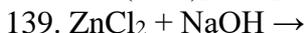
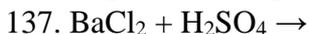
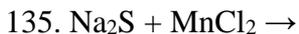
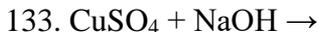
## 8. ЗНАЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

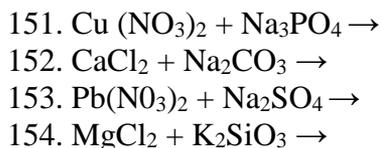
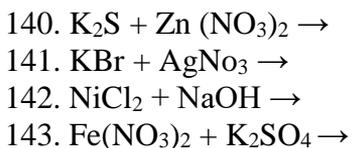
Коллоидные системы широко распространены в природе. Пыль, туман, табачный дым, золи металлов, их сульфидов и солей являются важнейшей составной частью животных и растительных организмов, например, белки, кровь, лимфа, углеводы находятся в коллоидном состоянии. Коллоидные системы занимают важное место в различных областях промышленности. Пищевая, текстильная, резиновая, кожевенная, лакокрасочная, мыловаренная, производство пластических масс, строительных материалов – все это связано с коллоидными системами. Из продуктов питания – это соки, мороженое, майонез, маргарин, бульоны, сливки и др.

Основной составной частью почвы, влияющей на ее плодородие, являются почвенные коллоиды минеральные, органические и органоминеральные. Для борьбы с вредителями культурных растений широко используются суспензии и эмульсии различных веществ и аэрозоли – коллоидные системы с газообразной дисперсной средой.

## 9. ЗАДАЧИ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

В заданиях 133-154 напишите строение мицеллы золя, образованного в результате взаимодействия указанных веществ (избытка одного, затем другого вещества). Назовите составляющие компоненты мицеллы, а также условия устойчивости и разрушения полученного золя. Укажите, к какому электроду будут перемещаться гранулы этого золя в электрическом поле.





Напишите формулы мицелл, полученных сливанием равных объемов электролитов указанной ниже концентрации. Приведите названия всех составляющих мицеллы. Укажите место возникновения дзета-потенциала

№ задачи	Электролиты, молярная концентрация эквивалента, н	
	I	II
155	0,01 н KCl	0,001 н AgNO <sub>3</sub>
156	0,001 н KI	0,01 н AgNO <sub>3</sub>
157	0,01 н BaCl <sub>2</sub>	0,001 н Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
158	0,001 н Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01 н Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
159	0,03 н MgCl <sub>2</sub>	0,001 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
160	0,001 н SnSO <sub>4</sub>	0,01 н Na <sub>2</sub> S
161	0,01 н LiI	0,005 н AgNO <sub>3</sub>
162	0,05 н AgNO <sub>3</sub>	0,001 н LiI
163	0,01 н CaCl <sub>2</sub>	0,0005 н Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
164	0,0004 н Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01 н Ba(OH) <sub>2</sub>

165. Пороги коагуляции золя при действии электролитами оказались равными (ммоль×эк/л):  $[NaNO_3]=250,0$ ;  $[Mg(NO_3)_2]=20,0$ ;  $[Fe(NO_3)_3]=0,5$ . Определите, какие ионы электролитов являются коагулирующими и как заряжены частицы золя.

166. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н раствора сульфата натрия вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

167. Определите, как расположатся пороги коагуляции в ряду CrCl<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для золя кремниевой кислоты, частицы которого заряжены отрицательно.

168. Золь гидроксида меди получен при сливании 0,1 л 0,05 н раствора NaOH и 0,25 л 0,001 н раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Какой из прибавленных электролитов – KBr, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

$K_2CrO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $AlCl_3$  - имеет минимальный порог коагуляции?

169. Для коагуляции 0,05 л золя сульфида мышьяка можно добавить один из следующих растворов электролитов: 0,005 л 2 н раствора  $NaCl$ ; 0,005 л 0,03 н раствора  $Na_2SO_4$ ; 0,004 л 0,0005н раствора  $Na_4[Fe(CN)_6]$ . Определите, у какого из приведенных электролитов минимальный порог коагуляции.

170. Сформулируйте правило, отражающее влияние электролитов на процесс коагуляции. Укажите, какой из электролитов обладает большей коагулирующей силой –  $NaCl$  или  $Na_2SO_4$  для золя, полученного сливанием равных объемов 0,01 н раствора  $AgNO_3$  и 0,001 н раствора  $NaCl$ .

171-180. Объясните, что такое изоэлектрическое состояние полиэлектролита в растворе, что такое изоэлектрическая точка белка. Определите знак заряда частицы белка в растворах с указанными в таблице значениями рН и укажите, к какому электроду будут перемещаться молекулы аминокислоты.

№ задач	Белок	Изоэлектрическая точка белка	рН раствора
171	Альбумин	4,8	7,0
172	Альбумин	4,8	4,5
173	Желатин	4,7	3
174	Желатин	4,7	5
175	Казеин	4,6	4
176	Глиадин	9,8	7
177	Глобулин	5,4	6
178	Казеин	4,6	5
179	Глобулин	5,4	4
180	Глиадин	9,8	10

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

Наряду с дисперсными системами в курсе коллоидной химии изучают свойства растворов *высокомолекулярных соединений* (ВМС). Эти системы принципиально отличаются от коллоидных систем. *Растворы ВМС* – гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, которые образуются самопроизвольно и по своей природе являются истинными молекулярными растворами. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС – макромолекулы; как и коллоидные частицы, состоят из тысяч атомов. С этим связаны схожести оптических свойств, малая скорость диффузии, низкое осмотическое давления.

К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой порядка  $10^4$ - $10^6$  и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, пектины, натуральный каучук, высшие полисахариды) или получаться синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна).

Природные ВМС (биополимеры) характеризуются постоянным значением молекулярной массы ( $M$ ). В отличие от них синтетические полимеры являются полидисперсными системами, так как состоят из смеси макромолекул, различных по длине и массе. Поэтому молекулярная масса таких полимеров представляет собой среднее значение  $M$ .

ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Характер раствора зависит от сродства ВМС к растворителю. В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение, с образованием молекулярных растворов (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются коллоидные системы.

Истинному растворению полимеров предшествует процесс набухания. Он заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им растворителя.

Растворы ВМС в хорошо растворяющих их веществах агрегативно устойчивы. Нарушить устойчивость этих растворов можно путем ухудшения растворимости – введением электролитов, плохо растворяющих данный полимер. Например, для белков и полисахаридов такими жидкостями являются этанол и ацетон. Под влиянием вышеназванных растворов происходит процесс выделения ВМС в виде новой фазы, называемый *высаливанием*. В основе механизма высаливания лежит процесс дегидратации.

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ.

Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов при стоянии. Старение вызывается действием на цепи полимеров кислорода и примесей. В результате происходит разрушение макромолекулы или их агрегация.

В концентрированных растворах ВМС могут возникать ассоциаты, которые затем становятся зародком новой фазы. Выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших частиц называют *коацервацией*, а образующуюся двухфазную систему – *коацерватом*. Коацерват – термодинамически устойчивая неравновесная система, по свойствам сходная с эмульсиями. Процессу коацервации способствует не только высокая концентрация, но и низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов.

*Осмотическое давление* растворов ВМС существенно и может быть измерено с достаточной точностью. Такие измерения используются для определения молекулярной массы ВМС.

Уравнение Вант – Гоффа

$$\pi = CRT/M$$

при высоких концентрациях для определения осмотического давления используют с поправкой Галлера:

$$\pi = CRT/M + \nu C^2,$$

где  $\nu$  – константа, характеризующая отклонение от закона Вант – Гоффа. Она зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Растворы ВМС с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул, имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость ВМС возрастает пропорционально асимметрии их молекул. При одинаковой химической структуре молекул вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость зависит также от концентрации полимера и межмолекулярных сил взаимодействия.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

*Таблица 1*

### *Стандартные условия термодинамических величин*

Вещество	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/мольК	$\Delta G^0$ , кДж/моль
1	2	3	4
Al (к)	0	28,3	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675,0	50,9	-1576,0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3434,0	239,2	3091,9
BaO (к)	-556,8	70,3	-528,4
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1202,0	112,1	-1138,8
C (алмаз)	1,9	2,4	2,9
C (графит)	0	5,7	0
CO (г)	-110,5	197,4	-137,25
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,6	-394,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,8	200,8	209,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,4	68,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-103,1	269,3	-23,6
CH <sub>4</sub> (г)	-74,8	186,2	-50,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,7	229,5	-32,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	83,2	296,2	129,7
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> (ж)	49,0	173,2	124,5
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,7	126,7	-166,3
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-484,9	159,8	-392,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-227,6	160,7	-174,8
Ca (к)	0	41,6	0
CaO (к)	-635,1	39,7	-504,2
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,2	83,4	-896,8
CaC <sub>2</sub> (к)	-62,7	70,3	-67,8
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,0	92,9	-1128,0
Cl (г)	0	223	0
Cr(к)	0	33,0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1141,0	81,1	-1046,0
C (к)	0	33,3	0
CO (к)	-165,5	42,6	127,2
Fe (к)	0	27,2	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-821,32	89,96	-740,99
FeO (к)	-263,68	58,79	-244,35
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-117,1	146,2	-1014,2
H <sub>2</sub> (г)	0	130,6	0
HCl (г)	-92,3	186,7	-95,3

1	2	3	4
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	188,72	-228,61
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,8	109,5	-120,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р)	-191,4	142,4	-133,8
He (ж)	0	75,9	0
HgCl <sub>2</sub> (к)	-228,2	140,02	-180,9
H <sub>2</sub> S (г)	-21	205,7	-33,8
H <sub>2</sub> S (р)	-39,75	121,3	-27,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-841,2	156,9	-690,3
K (к)	0	64,4	0
KOH (к)	-426,0	-374,5	59,4
KCl (к)	-435,9	82,56	-408,0
KClO <sub>3</sub> (к)	-391,2	142,97	-289,9
Mg (к)	0	32,6	0
MgO (к)	-601,2	26,9	-569,6
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1113	65,7	-1029,3
MgO <sub>2</sub> (к)	-521,5	53,1	-466,7
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1387,6	154,8	-1282,9
N <sub>2</sub> (г)	0	191,5	0
NO (г)	82,1	220,0	104,2
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж)	19,05	209,3	98,0
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	192,6	-16,71
NH <sub>4</sub> Cl (к)	-315,4	94,5	-342
Na (к)	0	0	51,45
Na <sub>2</sub> O (к)	-430,6	71,1	-376
NaOH (к)	-426,6	64,2	-377,0
NaCl (к)	-411,1	72,12	-384,0
NaF (к)	-573,6	51,3	-543,3
O <sub>2</sub> (г)	0	64,9	0
P (к, бел.)	0	41,1	0
P (к, черн.)	-38,9	22,7	-33,47
P (к, красн.)	-17,6	22,8	-11,9
PCl <sub>3</sub> (г)	-277,0	311,7	-286,3
PCl <sub>5</sub> (г)	-369,5	362,0	-324,6
Pb(к)	0	64,9	0
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	76,4	-219,0
S (к)	0	31,9	0
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1	-300,4
TiO <sub>2</sub> (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn(к)	0	41,6	0
ZnO(к)	-349,0	43,6	-318,2

Таблица 2

**Криоскопические и эбуллиоскопические  
константы**

Растворитель	$K_K$ , град·кг/моль	$t_{зам}$ , °C	$K_э$ , град·кг/моль	$t_{кип}$ , °C
Анилин	5,87	-5,96	3,22	+184,4
Ацетон	2,40	-94,60	1,48	+56,0
Бензол	5,10	+5,40	2,57	+80,2
Вода	1,85	0	0,52	+100,0
Диоксан	4,63	+11,70	3,27	+100,3
Кислота муравьиная	2,77	+8,40	2,40	+100,8
Кислота уксусная	3,90	+16,50	3,07	+118,5
Пиридин	4,97	-40,00	2,69	+115,8
Сероуглерод	-	-	2,29	+46,30
Хлороформ	4,90	-63,20	3,88	+61,20
Четыреххлористый углерод	2,98	-23,00	5,30	+76,70
Этилацетат	-	-	2,79	+75,50

*Примечания:*

$K_K$  – криоскопическая константа;

$K_э$  – эбуллиоскопическая константа;

$t_{зам}$  – температура замерзания чистого растворителя;

$t_{кип}$  – температура кипения чистого растворителя.

Таблица 3

**Степень диссоциации кислот, оснований и солей  
в водных растворах при 18°C**

Электролит	Формула	Степень диссоциации, %	
		в 1 н растворах	в 0,1 н растворах
<b>Кислоты</b>			
Азотная	$\text{HNO}_3$	82	92
Соляная	$\text{HCl}$	78	91
Бромистоводная	$\text{HBr}$	-	90
Иодистоводная	$\text{HI}$	-	90
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	51	58
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-	31
Фосфорная (орто)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	-	26
Фтороводородная	$\text{HF}$	-	15
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0.4	1.3
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	-	0.17
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	-	0.07
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	-	0.01
Синильная	$\text{HCN}$	-	0.007
<b>Основания</b>			
Гидроксид калия	$\text{KOH}$	77	89
Гидроксид натрия	$\text{NaOH}$	73	84
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	0.4	1.3
<b>Соли</b>			
Типа $\text{Me}^+ \text{An}^-$	$\text{KCl}, \text{KNO}_3$		86
Типа $\text{Me}_2 \text{An}^{2-}$	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{S}$		74
Типа $\text{Me}^{2+} \text{A}$	$\text{BaCl}_2$		73
Типа $\text{Me}_3 \text{An}^{3-}$	$\text{K}_3\text{PO}_4$		65
Типа $\text{Me}^{3+} \text{An}^{3-}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{AlCl}_3$		60
Типа $\text{Me}^{2+} \text{An}^{2-}$	$\text{CuSO}_4, \text{ZnSO}_4$		40

*Примечание.* Для сильных электролитов приведены значения кажущейся степени диссоциации.

Таблица 4

## Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Вещество		Кд
HN <sub>3</sub>		$2,0 \times 10^5$
HNO <sub>2</sub>		$6,9 \times 10^{-4}$
HBO <sub>2</sub>		$7,5 \times 10^{-10}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	I	$7,1 \times 10^{-10}$
	II	$1,8 \times 10^{-13}$
	III	$1,6 \times 10^{-14}$
H <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	I	$1,8 \times 10^{-4}$
	II	$2,0 \times 10^{-8}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	$2,6 \times 10^{-12}$
	II	$\approx 10^{-25}$
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	I	$6,3 \times 10^{-3}$
	II	$2,0 \times 10^{-4}$
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I	$5,0 \times 10^{-1}$
	II	$3,2 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	I	$6,3 \times 10^{-1}$
	II	$4,0 \times 10^{-4}$
H <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	III	$5,6 \times 10^{-3}$
	IV	$6,0 \times 10^{-5}$
H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	I	$2,5 \times 10^{-2}$
	II	$4,3 \times 10^{-9}$
	III	$1,0 \times 10^{-15}$
HIO <sub>3</sub>		$1,7 \times 10^{-1}$
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	I	$2,2 \times 10^{-10}$
	II	$1,6 \times 10^{-12}$
H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	I	$10^{-1}$
	II	$7,1 \times 10^{-11}$
H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	I	$2,9 \times 10^{-3}$
	II	$1,4 \times 10^{-4}$
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	I	$5,6 \times 10^{-3}$
	II	$1,7 \times 10^{-7}$
	III	$3,0 \times 10^{-12}$
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>		$5,9 \times 10^{-10}$
H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>		$4 \times 10^{-10}$
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	I	$1,8 \times 10^{-3}$
	II	$3,2 \times 10^{-9}$
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	I	$1 \times 10^{-3}$
	II	$1,2 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> Se	I	$1,3 \times 10^{-4}$
	II	$1,0 \times 10^{-11}$

Продолжение табл. 4

Вещество		Кд
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	I	1,4 × 10 <sup>-2</sup>
	II	6,2 × 10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> S	I	1,0 × 10 <sup>-7</sup>
	II	2,5 × 10 <sup>-18</sup>
HCN		5,0 × 10 <sup>-10</sup>
H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub>	I	4,0 × 10 <sup>-5</sup>
HSbO <sub>2</sub>		1,0 × 10 <sup>-11</sup>
H <sub>2</sub> Te	I	2,3 × 10 <sup>-3</sup>
	II	6,9 × 10 <sup>-13</sup>
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I	2,5 × 10 <sup>-1</sup>
	II	1,9 × 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	I	4,5 × 10 <sup>-7</sup>
	II	4,7 × 10 <sup>-11</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	I	7,1 × 10 <sup>-3</sup>
	II	6,2 × 10 <sup>-8</sup>
	III	5,0 × 10 <sup>-13</sup>
HF		6,2 × 10 <sup>-4</sup>
HClO <sub>2</sub>		1,1 × 10 <sup>-2</sup>
HClO		3,0 × 10 <sup>-8</sup>
HOСN		2,7 × 10 <sup>-4</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	III	1,4 × 10 <sup>-9</sup>
NH <sub>4</sub> OH		1,7 × 10 <sup>-5</sup>
Ba(OH) <sub>2</sub>	II	2,3 × 10 <sup>-1</sup>
Ga(OH) <sub>3</sub>	II	1,6 × 10 <sup>-11</sup>
	III	4 × 10 <sup>-12</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	II	1,3 × 10 <sup>-4</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	II	1,8 × 10 <sup>-11</sup>
	III	1,4 × 10 <sup>-12</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	II	5,0 × 10 <sup>-3</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	II	4,0 × 10 <sup>-2</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	II	4,0 × 10 <sup>-5</sup>
LiOH		6,8 × 10 <sup>-1</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	II	2,5 × 10 <sup>-3</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	II	5,0 × 10 <sup>-4</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	II	3,4 × 10 <sup>-7</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	II	2,5 × 10 <sup>-5</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>	I	9,6 × 10 <sup>-4</sup>
	II	3,0 × 10 <sup>-8</sup>
AgOH		5,0 × 10 <sup>-3</sup>
Se(OH) <sub>3</sub>	III	7,6 × 10 <sup>-10</sup>
Sr(OH) <sub>2</sub>	II	1,5 × 10 <sup>-1</sup>
Th(OH) <sub>4</sub>	IV	2,0 × 10 <sup>-10</sup>

Окончание табл. 4

$\text{Cr}(\text{OH})_3$	III	$1,0 \times 10^{-10}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	II	$4 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_2\text{OH}$		$8,9 \times 10^{-9}$
Лимонная кислота ( $\text{HOOCCH}_2$ ) <sub>2</sub> $\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$	I	$7,4 \times 10^{-4}$
	II	$2,2 \times 10^{-5}$
	III	$4,0 \times 10^{-7}$
	IV	$1,0 \times 10^{-6}$
Молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	I	$1,5 \times 10^{-4}$
Муравьиная кислота $\text{HCOOH}$		$1,8 \times 10^{-4}$
Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$		$1,7 \times 10^{-5}$
Щавелевая кислота HO- OSSOON	I	$5,6 \times 10^{-2}$
	II	$5,4 \times 10^{-5}$
Янтарная кислота HO- OSSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COON	I	$1,6 \times 10^{-5}$

**Растворимость солей, кислот и гидроксидов  
(оснований) в воде**

Катионы	Анионы											
	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba <sup>2+</sup>	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca <sup>2+</sup>	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg <sup>2+</sup>	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al <sup>3+</sup>	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn <sup>2+</sup>	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn <sup>2+</sup>	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr <sup>2+</sup>	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe <sup>2+</sup>	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe <sup>3+</sup>	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co <sup>2+</sup>	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni <sup>2+</sup>	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn <sup>2+</sup>	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb <sup>2+</sup>	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu <sup>2+</sup>	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag <sup>+</sup>	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg <sup>+</sup>	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg <sup>2+</sup>	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Обозначения: р – растворимое вещество; н – нерастворимое; м – малорастворимое; «-» не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Таблица 6

**Важнейшие параметры, характеризующие  
свойства воды**

Состояние	Температура, °С					
	0	10	20	30	60	100
<i>Динамическая вязкость (коэффициент динамической вязкости) <math>\eta</math>, мкП×С</i>						
Жидкость	1792	1308	1003	797,70	466,80	282,10
Пар	9,22	9,46	9,73	10,01	10,94	12,28
<i>Плотность (при 1 атм) <math>\rho</math>, г/см</i>						
Жидкость	0,99987	0,99973	0,99823	0,99567	0,98324	0,95838
Пар	$4,85 \times 10^{-6}$	$9,40 \times 10^{-6}$	$1,729 \times 10^{-5}$	$3,037 \times 10^{-5}$	$1,302 \times 10^{-4}$	$5,977 \times 10^{-4}$
<i>Поверхностное натяжение <math>\sigma</math>, мН/м</i>						
Жидкость	75,65	74,22	72,74	71,20	66,24	58,92
<i>Температурный коэффициент объемного расширения <math>\alpha</math>, °К<sup>-1</sup></i>						
Жидкость	$-3,4 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	-	-	-
Лед	$-1,2 \times 10^{-5}$	-	-	-	-	-
<i>Коэффициент сжимаемости <math>\beta</math>, Па<sup>-1</sup></i>						
Жидкость	$51,1 \times 10^{-11}$	-	-	-	$45,5 \times 10^{-11}$	-
Лед	$12 \times 10^{-11}$	-	-	-	-	-
<i>Молярная теплоемкость <math>C_p</math>, Дж/(г×град)</i>						
Жидкость	75,973	75,541	75,342	75,288	75,396	75,955
Пар	33,581	33,653	33,761	33,924	34,662	36,644
<i><math>\Delta H</math> исп, кДж/моль</i>						
Жидкость	45,058	44,632	44,207	43,782	42,488	40,665

Таблица 7

**Коэффициенты активности некоторых электролитов в растворах (при 298K)**

Концентрация, моль/1000г H <sub>2</sub> O	Коэффициенты активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Таблица 8

**Коэффициенты активности ионов в водных растворах (при 298K)**

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Таблица 9

**Электродные потенциалы в водных растворах при 25°C и при парциальном давлении газов, равном нормальному атмосферному давлению**

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E°), В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,50

## Фундаментальные постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,6606 \times 10^{-27}$ кг
Молярный объем идеального газа	$V_0 = RT_0/\rho_0$	22,4138 л/моль
Нормальная атмосфера	$P$	101325 Па
Постоянная Авогадро		$6,02204 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,38066 \times 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	$h$	$6,62618 \times 10^{-34}$ Дж×с
Постоянная Фарадея	$F$	$9,6484 \times 10^4$ Кл/моль
Электрическая постоянная	$\epsilon_0$	$8,85419 \times 10^{-12}$ Ф×м <sup>-1</sup>
Универсальная газовая постоянная <i>Несистемные единицы</i>	$R$	8,31441 Дж/(К×моль) 0,82057 л×атм/(град×моль) 1,9872 кал/(К×моль)
Скорость света в вакууме		2,997925 м/с

**Важнейшие физические и химические величины**

Название	Обозначение	Единица измерения
Адсорбция: абсолютная избыточная удельная	A Г á	моль/см <sup>2</sup>  моль/г
Активность вещества (молярная)	$a_e$	моль/ л
Активности коэффициент молярный	$\gamma$	-
<b>Время*</b>	<b><math>\tau, t</math></b>	<b>с</b>
Вязкость: динамическая кинематическая	$\eta$ $\nu$	Па×с м <sup>2</sup> /с (Ст)
Давление идеального газа	P	Па
Давление осмотическое	$\pi$	Па
Диффузии коэффициент вещества В	$D_B$	м <sup>2</sup> /с
<b>Длина</b>	<b><math>L, l</math></b>	<b>м</b>
Длина волны	$\lambda$	см, нм
Заряд электрический (количество электричества)	$Q, q$	Кл
Количество вещества В	$n (B)$	моль
Количество теплоты	$Q$	Дж
Концентрация молярная вещества В	$c_e$	моль/л, М
<b>Масса</b>	<b><math>m</math></b>	<b>кг, г</b>
Молярная доля растворенного вещества В	$x$	
Напряжение гальванического элемента (ЭДС)	$\varepsilon, E$	В
Напряжение электрическое	$U$	В
Плотность вещества	$\rho$	г /см <sup>3</sup>

Название	Обозначение	Единица измерения
Площадь (поверхность раздела фаз)	$s$	$\text{м}^2$
Поверхностное натяжение, коэффициент	$\sigma$	$\text{Дж}/\text{м}^2, \text{Н}/\text{м}$
Потенциал: химического вещества В электродный	$\mu(\text{В})$ $\varphi$	$\text{Дж}/\text{моль}$ $\text{В}$
Проводимость электрическая: удельная молярная вещества В	$\sigma, \kappa$ $\lambda(\text{В})$	$\text{См}/\text{м}, \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{\text{л}}$ $\text{См} \times \text{см}^{-1},$ $\text{См}^2/(\text{Ом} \times \text{М})$
Работа: расширения газа электрическая	$W$ $W_e$	$\text{Дж}$ $\text{Дж}$
<b>Сила тока электрического</b>	<b><math>I</math></b>	<b><math>\text{А}</math></b>
Скорость химической реакции	$\nu$	$\text{моль}/\text{с}$
Сопротивление: электрическое электрическое удельное	$R$ $\rho$	$\text{Ом}$ $\text{Ом} \times \text{м}$
Стехиометрический коэффициент вещества В	$\nu$	-
<b>Температура</b> шкала Цельсия <b>шкала Кельвина</b>	$t$ $T$	$^{\circ}\text{С}$ $\text{К}$
Теплоемкость	$C$	$\text{Дж}/\text{К}$
Энергия: внутренняя Гиббса	$E$ $U$ $G$	$\text{Дж}$ $\text{Дж}$ $\text{кДж}/\text{моль}$
Гельмгольца	$A$	$\text{кДж}/\text{моль}$
Энтальпия	$H$	$\text{кДж}/\text{моль}$
Энтропия	$S$	$\text{Дж}/(\text{моль} \times \text{К})$

\* Жирным шрифтом выделены основные физические величины.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>Рекомендации по выполнению и оформлению работ</b> .....	5
<b>Библиографический список</b> .....	6
<b>I. Физическая химия</b> .....	7
<b>1. Основы термодинамики химических процессов</b> .....	7
1.1. Основные термодинамические понятия .....	7
1.2. Энтальпия системы и ее изменение .....	9
1.3. Энтропия. Второй закон термодинамики .....	13
1.4. Энергия Гиббса и направленность химических реакций .....	15
1.5. Тепловые эффекты химических процессов .....	17
1.6. Задачи .....	20
<b>2. Растворы</b> .....	22
2.1. Общие свойства растворов .....	23
2.2. Закон Рауля .....	24
2.3. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа .....	27
2.4. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа .....	28
2.5. Теория электролитической диссоциации .....	30
2.6. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда .....	30
2.7. Теория сильных электролитов .....	31
2.8. Задачи .....	33
<b>3. Исследование равновесия в растворах слабых электролитов</b> .....	35
3.1. Диссоциация воды. Водородный показатель (рН) .....	35
3.2. Расчет рН растворов слабых и сильных кислот и оснований ..	37
3.3. Задачи .....	39
<b>4. Буферные растворы</b> .....	40
4.1. Механизм действия буферных растворов .....	41
4.2. Буферная емкость и ее расчет .....	43
4.3. Значение буферных растворов .....	43
4.4. Расчетные задачи .....	44
4.5. Задачи .....	46
<b>5. Электрохимия</b> .....	47
5.1. Основные термины и понятия электрохимии .....	48
5.2. Электроды и гальванические элементы .....	51
5.3. Электрохимическая коррозия. Методы защиты металлов от коррозии .....	56
5.4. Электролиз .....	59

5.5. Задачи.....	61
<b>6. Поверхностные явления.....</b>	<b>65</b>
<b>II. Коллоидная химия.....</b>	<b>69</b>
1. Классификация коллоидных систем.....	69
2. Лиофильные коллоиды.....	72
3. Способы получения и очистки коллоидных растворов или систем.....	74
4. Строение двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС...	76
5. Молекулярно-кинетические и электрокинетические свойства дисперсных систем.....	77
6. Оптические свойства дисперсных систем.....	78
7. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.....	80
8. Значение коллоидных систем.....	82
9. Расчетные задачи.....	82
<b>III. Исследование свойств высокомолекулярных соединений (ВМС).....</b>	<b>85</b>
Приложения.....	88

Коваль Юлия Ивановна

**Физическая и коллоидная химия**

Учебно- методические указания по изучению дисциплины  
и выполнению контрольных работ

Издается в авторской редакции

Формат 60 x 84 1/16.  
Объем 3,35 уч.- изд. л., 6,5 усл. печ. л.

---

Издательский центр НГАУ «Золотой колос»  
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106  
Тел. (383) 267-09-10, 2134539@mail.ru