



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Э.Р. Муллина**  
**О.А. Мишурина**

## **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск  
2017

**Рецензенты:**

директор,  
ООО «Уралпак»  
**В.Г. Чуваков**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры прикладной и теоретической физики,  
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
**В.А. Дозоров**

**Муллина Э. Р., Мишурина О.А.**

**Физическая и коллоидная химия** [Электронный ресурс] : учебное пособие / Эльвира Ринатовна Муллина, Ольга Алексеевна Мишурина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,45 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Пособие составлено в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физическая и коллоидная химия». Содержит краткое изложение теоретического материала следующих разделов дисциплины: «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика», «Растворы», «Электрохимия», «Поверхностные явления», «Дисперсные системы». В каждом разделе приводятся примеры решения типовых задач и даны многовариантные контрольные задания для самостоятельного решения по разделам курса.

Пособие предназначено для обучающихся по направлению 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства».

УДК 542 (075)

© Муллина Э. Р., Мишурина О.А., 2017  
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский  
государственный технический  
университет им. Г.И. Носова», 2017

## Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА .....	7
1.1. Основные понятия термодинамики .....	7
1.2. Первый закон термодинамики .....	9
1.3. Термохимия .....	10
1.4. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгоффа .....	11
1.5. Второй закон термодинамики. Энтропия .....	12
1.6. Третий закон термодинамики .....	14
1.7. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла .....	14
1.8. Термодинамика химического равновесия .....	17
1.9. Примеры решения задач .....	18
1.10. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	20
2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА .....	22
2.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики .....	22
2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации .....	22
2.3. Методы определения порядка реакции .....	25
2.4. Зависимость скорости реакции от температуры .....	26
2.5. Примеры решения задач .....	27
2.6. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	30
3. РАСТВОРЫ .....	31
3.1. Способы выражения состава растворов .....	31
3.2. Идеальные и реальные растворы. Закон Рауля .....	32
3.3. Осмотическое давление разбавленных растворов .....	33
3.4. Примеры решения задач .....	34
3.5. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	38
4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ .....	39
4.1. Основные положения теории электролитов Аррениуса. Степень диссоциации .....	39
4.2. Слабые электролиты. Константа диссоциации .....	40
4.3. Сильные электролиты .....	41
4.4. Электропроводность растворов электролитов .....	42
4.5. Электрические потенциалы на фазовых границах .....	43
4.6. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента .....	44
4.7. Электродный потенциал. Уравнение Нернста .....	45
4.8. Классификация электродов .....	45
4.9. Примеры решения задач .....	46
4.10. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	49
5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ .....	50
5.1. Поверхностное натяжение .....	50
5.2. Адсорбция .....	51
5.3. Адсорбция на жидкой поверхности .....	52

5.4. Адсорбция на твердых адсорбентах .....	54
5.5. Теории адсорбции .....	55
5.5.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра .....	55
5.5.2. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни .....	56
5.5.3. Теория БЭТ .....	57
5.6. Смачивание. Растекание. Когезия. Адгезия .....	58
5.7. Примеры решения задач .....	58
lg P .....	60
5.8. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	61
6. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ .....	63
6.1. Классификации дисперсных систем .....	63
6.2. Методы получения дисперсных систем .....	64
6.3. Строение мицелл лиофобных зольей .....	65
6.4. Строение двойного электрического слоя .....	66
6.5. Электрокинетические явления .....	67
6.6. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем .....	68
6.7. Примеры решения задач .....	69
6.8. Контрольные задания для самостоятельной работы .....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	74
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	75

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями Государственных образовательных стандартов высшего образования и программе учебного курса по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов, обучающихся по направлению 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства».

Предлагаемое пособие охватывает основные разделы курса «Физической и коллоидной химии». Пособие состоит из 6 глав, каждая из которых содержит краткое изложение теоретических основ соответствующего раздела дисциплины, примеры решения типовых задач и многовариантные контрольные задания для самостоятельного решения.

В первой главе рассмотрены основные понятия и законы химической термодинамики. Вторая глава посвящена изучению скорости химических реакций и факторов, влияющих на нее. В третьей главе представлены способы выражения количественного состава растворов, а также коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Четвертая глава посвящена изучению свойств растворов электролитов и закономерностей протекания электрохимических процессов. В пятой главе представлены закономерности адсорбции на различных границах раздела, а также основные теории адсорбции. В шестой главе рассматриваются вопросы, связанные с образованием и свойствами лиофильных дисперсных систем.

Справочный материал, необходимый для решения задач приводится в приложении.

Данное учебное пособие способствует организации как аудиторной, так и самостоятельной работы студентов.

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука, связанная с изложением ряда методов теоретической и экспериментальной физики, которые используются для решения конкретных химических задач. Физическая химия со своими методами исследования является теоретической основой прикладных химико-технологических дисциплин, что приводит к тесной связи ее с производством.

Физическая химия объединяет в себе элементы физики, химии, термодинамики, электрохимии и квантовой механики. Ее целью является объяснение наблюдаемых макроскопических явлений, используя представления о молекулярной структуре вещества. Физическая химия пытается выяснить, как связаны с превращениями и взаимодействиями молекул тепловые процессы и совершаемая работа в газах, жидкостях и твердых телах. К физической химии относится также изучение скоростей химических реакций, ионной электропроводности и электродных процессов в растворах. Процессы, составляющие предмет физической химии, являются важным элементом любой технологии материального производства.

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. Она использует законы физики и физической химии, изучает чрезвычайно распространенные системы, в которых мелко раздробленные частицы одного вещества распределены (диспергированы) в среде другого вещества. К коллоидам относятся суспензии, эмульсии, гели, аэрозоли, пены, порошки, пасты и др. При производстве пластических масс и синтетических волокон, строительных материалов и продуктов питания, красителей и лекарств, в других областях промышленности возникают многочисленные коллоидно-химические проблемы. В мире каждый год производятся сотни миллионов тонн дисперсных веществ и материалов. Знание закономерностей, присущих дисперсным системам, необходимо не только для оптимизации технологических процессов, но и для получения материалов с заданными свойствами.

Изучение физической и коллоидной химии способствует переходу от описательного восприятия физико-химических данных к количественным представлениям, к предсказанию процессов, протекающих в реальных системах.

# 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

## 1.1. Основные понятия термодинамики

**Термодинамика** - наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию.

**Химическая термодинамика** - раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

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

Системы бывают:

- *открытые*, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- *закрытые*, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- *изолированные*, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние системы описывают с помощью макроскопических параметров.

Параметры бывают:

- *внутренние*, которые определяются только координатами тел системы, например: плотность  $\rho$  или внутренняя энергия  $U$ ;
- *внешние*, которые определяются координатами тел в окружающей среде, например, объем  $V$  (при фиксированном положении стенок сосуда) или напряженность электрического поля  $E$ ;
- *экстенсивные*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем  $V$ , энергия  $U$ , энтропия  $S$ , теплоемкость  $C$ ;
- *интенсивные*, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура  $T$ , плотность  $\rho$ , давление  $p$ . Отношение любых двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром, например парциальный мольный объем  $V$  или мольная доля  $\chi$ .

Состояние системы описывается также с помощью термодинамических функций, которые зависят от параметров. Различают:

- *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примерами функций состояния являются энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ . Термодинамические параметры – это объем  $V$ , давление  $p$ , температуру  $T$  также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода: теплота  $Q$  и работа  $A$ .

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

1. бесконечно малое изменение функции  $f$  является полным дифференциалом (обозначается  $df$ );

2. изменение функции при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется только этими состояниями:  $\int_1^2 df = f_2 - f_1$ ;

3. в результате любого циклического процесса функция состояния не изменяется:  $\oint df = 0$ .

Параметры системы могут зависеть или не зависеть от времени. В зависимости от этого различают следующие состояния термодинамических систем:

- *стационарное*, когда параметры системы не зависят от времени, но в системе есть потоки (например, массы или энергии);
- *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени и нет потоков;
- *неравновесное*, когда параметры системы зависят от времени.

Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Процессы бывают:

- *обратимые*, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить по одному и тому же пути, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;
- *квазистатические*, или *равновесные*, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;
- *необратимые*, или *неравновесные*, когда параметры меняются с конечной скоростью.

Все выводы и соотношения термодинамики основаны на двух постулатах (исходных положениях) и трех законах (началах).

Первое исходное положение, или основной постулат термодинамики:

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Это положение ограничивает размер систем, которые описывает термодинамика. Оно не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия благодаря дальнедействующим гравитационным силам. Микроскопические системы могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*.

Переход системы в равновесное состояние называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации. В классической равновесной термодинамике вообще нет времени. Термодинамика позволяет установить только возможность протекания процессов, но не может определить скорость этих процессов.

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики описывает свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия:

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Это свойство говорит о существовании особого интенсивного параметра, характеризующего состояние теплового равновесия. Этот параметр называют температурой. Системы, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру. Таким образом, нулевой закон - это постулат о существовании температуры.

Из нулевого закона следует, что при равновесии внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры. Уравнение, связывающее внутренние параметры с внешними параметрами и с температурой, называют *уравнением состояния* термодинамической системы. В общем случае уравнение состояния имеет вид:

$$f(a, b, T) = 0 \text{ или } a = f(b, T),$$

где  $a$  - совокупность внутренних параметров;

$b$  - совокупность внешних параметров;

$T$  - температура.

Если внутренним параметром является давление, а внешним - объем, то уравнение состояния  $p = f(V, T)$  называют *термическим*.

Если внутренним параметром является энергия, а внешним - объем, то уравнение состояния  $U = f(V, T)$  называют *калорическим*.

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то с помощью законов термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально.

## 1.2. Первый закон термодинамики

**Первый закон (первое начало) термодинамики** - это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что

энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой.

Для описания этих изменений вводят функцию состояния - внутреннюю энергию  $U$  и две функции перехода - теплоту  $Q$  и работу  $A$ . Математическая формулировка первого закона:

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ (дифференциальная форма)} \quad (1)$$

$$\Delta U = Q - A \text{ (интегральная форма)} \quad (2)$$

Буква  $\delta$  в уравнении (1) отражает тот факт, что  $Q$  и  $A$  - функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом.

В уравнениях (1) и (2) знаки теплоты и работы выбраны следующим образом. Теплота считается положительной, если она *передается системе*. Напротив, работа считается положительной, если она *совершается системой* над окружающей средой.

Теплота может переходить в систему при нагревании. Для расчета теплоты используют понятие *теплоемкости*, которая определяется следующим образом:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3)$$

Если нагревание происходит при постоянном объеме или давлении, то теплоемкость обозначают соответствующим нижним индексом:

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right); C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (4)$$

Из определения (3) следует, что конечную теплоту, полученную системой при нагревании, можно рассчитать как интеграл:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (5)$$

**Теплоемкость** - экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах приведены значения теплоемкости при 298 К и коэффициенты, описывающие ее зависимость от температуры. Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически методами статистической термодинамики. Так, при комнатной температуре для одноатомных идеальных газов мольная теплоемкость  $C_v = 3/2 R$ , для двухатомных газов  $C_v = 5/2 R$ .

Теплоемкость определяется через теплоту, переданную системе, однако ее можно связать и с изменением внутренней энергии. Так, при постоянном объеме механическая работа не совершается и теплота равна изменению внутренней энергии:  $\delta Q_v = dU$ , поэтому

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (6)$$

При постоянном давлении теплота равна изменению другой функции состояния, которую называют *энтальпией*:

$$\delta Q_p = dU + pdV = d(U+pV) = dH, \quad (7)$$

где  $H = U+pV$  - энтальпия системы.

Из (7) следует, что теплоемкость  $C_p$  определяет зависимость энтальпии от температуры.

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (8)$$

Из соотношения между внутренней энергией и энтальпией следует, что для моля идеального газа

$$C_p - C_v = R \quad (9)$$

Внутреннюю энергию можно рассматривать, как функцию температуры и объема:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (10)$$

### 1.3. Термохимия

*Термохимия* изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$\delta Q_v = dU, Q_v = \Delta U, \quad (11)$$

а при постоянном давлении - изменению энтальпии:

$$\delta Q_p = dH, Q_p = \Delta H. \quad (12)$$

Эти равенства в применении к химическим реакциям составляют суть *закона Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния.

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. если  $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ . Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение  $\Delta H$  (которое называют просто "энтальпией реакции") или  $\Delta U$  реакции.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U.$$

Для того, чтобы облегчить сравнение энтальпий различных реакций, используют понятие "стандартного состояния".

*Стандартное состояние* - это состояние чистого вещества при давлении 1 бар ( $10^5$  Па) и заданной температуре.

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре  $T$ , обозначают  $\Delta H_r$  ( $r$  означает "reaction"). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

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

**Следствие 1.** Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

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

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^0(B_j) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^0(A_i) \quad (13)$$

**Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества**  $\Delta H_{f,T}^0$  ( $f$  означает "formation") при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества *из элементов*, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии. Согласно этому определению, энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках.

**Следствие 2.** Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_c H^0(A_i) - \sum_j \nu_j \Delta_c H^0(B_j) \quad (14)$$

( $c$  означает "combustion").

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества.

**Следствие 3.** Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

**Энергией связи**  $A-B$  называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



Энергия связи всегда положительна.

#### 1.4. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

##### Закон Кирхгоффа

Большинство термодатных данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют **закон Кирхгоффа**:

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (\text{дифференциальная форма}) \quad (15)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad (\text{интегральная форма}) \quad (16)$$

где  $\Delta C_p$  - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Если разница  $T_2 - T_1$  невелика, то можно принять  $\Delta C_p = \text{const}$ . При большой разнице температур необходимо использовать температурную зависимость  $\Delta C_p(T)$  типа:

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (17)$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и т.д. для отдельных веществ берут из справочника, а знак « $\Delta$ » обозначает разность между продуктами и реагентами (с учетом коэффициентов).

### 1.5. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов. Известно много формулировок второго закона, которые эквивалентны друг другу. Мы приведем здесь только одну формулировку, связанную с энтропией.

Существует функция состояния - **энтропия  $S$** , которая обладает следующим свойством:

$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ , (18), где знак «равенства» относится к обратимым процессам, а знак «больше» - к необратимым.

Для изолированных систем второй закон утверждает:  $dS > 0$ , (19) т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума ( $dS = 0$ ,  $d^2S < 0$ ).

Неравенство (18) называют **неравенством Клаузиуса**. Поскольку энтропия - функция состояния, ее изменение в любом циклическом процессе равно 0, поэтому для циклических процессов неравенство Клаузиуса имеет вид:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (20)$$

где знак «равенства» ставится, если весь цикл полностью обратим.

Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов - статистического и термодинамического. *Статистическое определение* основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W, \quad (21)$$

где  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К - *постоянная Больцмана* ( $k = R / N_A$ ),

$W$  - так называемая термодинамическая вероятность, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы.

Формулу (21) называют **формулой Больцмана**.

С точки зрения строгой статистической термодинамики энтропию вводят следующим образом:

$$S = k \ln G(E), \quad (22)$$

где  $G(E)$  - фазовый объем, занятый микроканоническим ансамблем с энергией  $E$ .

Термодинамическое определение энтропии основано на рассмотрении обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (23)$$

Это определение позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{обр} = TdS, \quad (24)$$

где температура играет роль обобщенной силы, а энтропия - обобщенной (тепловой) координаты.

### **Расчет изменения энтропии для различных процессов**

Термодинамические расчеты изменения энтропии основаны на определении (23) и на свойствах частных производных энтропии по термодинамическим параметрам:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{C_v}{T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (25)$$

Последние два тождества представляют собой **соотношения Максвелла**.

1) *Нагревание или охлаждение при постоянном давлении.*

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости:  $\delta Q_{\text{обр}} = C_p dT$ .

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (26)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от  $T_1$  до  $T_2$ , то уравнение (25) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (27)$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, то в формулах (26) и (27)  $C_p$  надо заменить на  $C_v$ .

2) *Изотермическое расширение или сжатие.*

Для расчета энтропии в этом случае надо знать уравнение состояния системы. Расчет основан на использовании соотношения Максвелла:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (28)$$

В частности, для изотермического расширения идеального газа ( $p = nRT / V$ )

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (29)$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа:  $Q_{\text{обр}} = nRT \ln(V_2/V_1)$ .

3) *Фазовые переходы.*

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна  $\Delta H_{\text{фп}}$ , поэтому изменение энтропии равно:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (30)$$

При плавлении и кипении теплота поглощается, поэтому энтропия в этих процессах возрастает:  $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$ . При этом энтропия окружающей среды уменьшается на величину  $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ , поэтому изменение энтропии Вселенной равно 0, как и полагается для обратимого процесса в изолированной системе.

4) *Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении.*

Если  $n_1$  молей одного газа, занимающего объем  $V_1$ , смешиваются с  $n_2$  молями другого газа, занимающего объем  $V_2$ , то общий объем будет равен  $V_1 + V_2$ , причем газы расширяются

независимо друг от друга и общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (31)$$

где  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го газа в полученной газовой смеси.

Изменение энтропии (31) всегда положительно, т.к. все  $\ln x_i < 0$ , поэтому идеальные газы всегда смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то уравнение (31) уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не происходит, и  $\Delta S = 0$ . Тем не менее, формула (31) не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

### 1.6. Третий закон термодинамики

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

При абсолютном нуле  $T = 0$  К все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

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

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (x = p, V). \quad (32)$$

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

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

$$S^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_{p(м\epsilon)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(ж)}}{T} dT \quad (33)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К.

Значения абсолютной энтропии веществ используют для расчета изменения энтропии в химических реакциях:

$$\Delta_r S^0 = \sum_{prod} \nu_i S_i^0 - \sum_{реак} \nu_j S_j^0. \quad (34)$$

### 1.7. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) внутренняя энергия  $U(S, V)$ ,
- 2) энтальпия  $H(S, p) = U + pV$ ,

3) энергия Гельмгольца  $F(T,V) = U - TS$ ,

4) энергия Гиббса  $G(T,p) = H - TS = F + pV$ .

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

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

$$dU = TdS - pdV \quad (35)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (36)$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (37)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (38)$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде - только для закрытых систем, в которых совершается только механическая работа.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

эквивалентно неравенству  $dG_{p,T} \leq 0$  (при постоянном давлении  $\delta Q_p = dH$ ), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства - к необратимым. Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последние потенциала - энергия Гельмгольца  $F$  и энергия Гиббса  $G$ , т.к. их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций - изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе:  $F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{обр}})$ .

Таким образом, энергия  $F$  равна той части внутренней энергии ( $U = F + TS$ ), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:  $G_1 - G_2 = A_{\text{пол}}$ .

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (37), (38):

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (39)$$

Зависимость этих функций от температуры можно описать с помощью основного уравнения термодинамики:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (40)$$

или с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (41)$$

Расчет изменения функций  $F$  и  $G$  в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса.

1) По определению,  $G = H - TS$ . Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукты}) - \sum G(\text{реагенты}) = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0, \quad (42)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энтальпий образования, а стандартное изменение энтропии - по абсолютным энтропиям участников реакции.

2) Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергии Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенты}). \quad (43)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r F$  при других условиях используют соотношения (39) - (41).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Это свойство позволяет найти некоторые полезные соотношения между частными производными, которые называют **соотношениями Максвелла**.

Рассмотрим выражение (35) для внутренней энергии. Т.к.  $dU$  - полный дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Если продифференцировать первое тождество по объему, а второе - по энтропии, то получатся перекрестные вторые частные производные внутренней энергии, которые равны друг другу:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (44)$$

Три другие соотношения получаются при перекрестном дифференцировании уравнений (36) - (38).

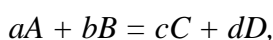
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (47)$$

## 1.8. Термодинамика химического равновесия

Химическим равновесием называется такое состояние обратимой химической реакции



при котором с течением времени не происходит изменения концентраций реагирующих веществ в реакционной смеси.

Состояние химического равновесия характеризуется **константой химического равновесия**:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (48)$$

где  $C_i$  – концентрации компонентов в *равновесной* идеальной смеси.

Константа равновесия может быть выражена также через равновесные мольные доли  $X_i$  компонентов:

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}. \quad (49)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления  $P_i$  компонентов:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (50)$$

Константа равновесия связана с  $\Delta_r G^\circ$  химической реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad (51)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (52)$$

Изменение  $\Delta_r G$  или  $\Delta_r F$  в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях  $P_i$  или концентрациях  $C_i$  компонентов можно рассчитать по уравнению **изотермы химической реакции** (изотермы Вант-Гоффа):

$$\Delta G_r = RT \left( \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \right) - \ln K_p \quad (53)$$

$$\Delta A_r = RT \left( \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \right) - \ln K_c \quad (54)$$

По уравнению изотермы химической реакции можно рассчитать изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при соответствующих условиях, т.е. определить возможность, направление и предел протекания самопроизвольного процесса.

Согласно **принципу Ле Шателье**, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

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

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (55)$$

и **изохоры химической реакции** (изохоры Вант-Гоффа)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_r}{RT^2} \quad (56)$$

Интегрирование уравнения (55) в предположении, что  $\Delta_r H$  реакции не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), дает:

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta_r H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (57)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H}{RT} + C \quad (58)$$

где  $C$  – константа интегрирования.

Таким образом, зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$  должна быть линейной, а наклон прямой равен  $-\Delta_r H/R$ .

Интегрирование в пределах  $K_1, K_2$ , и  $T_1, T_2$  дает:

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta_r H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (59)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (60)$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать  $\Delta_r H$  реакции. Соответственно, зная  $\Delta_r H$  реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

## 1.9. Примеры решения задач

### Пример

Для химической реакции  $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ , вычислить  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $K_p$  при  $T=298$  К и при  $T = 398\text{K}$ , пользуясь справочными данными. Определить направление химической реакции, протекающей в газовой среде заданного состава.

Проанализировать полученные результаты и ответить на следующие вопросы:

1. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
2. Как изменилась энтропия системы после протекания реакции?
3. Протекает ли данная реакция самопроизвольно при указанных температурах?
4. Каких веществ, исходных или продуктов реакции, будет больше в равновесной смеси?

### Решение:

1. По следствию из закона Гесса рассчитаем тепловой эффект (энтальпию) данной реакции  $\Delta H^0_{298}$  при  $T = 298\text{K}$ :

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{f,298}(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H^0_{f,298}(\text{CO}) - 2\Delta H^0_{f,298}(\text{H}_2) = -201,00 - (-110,53) - 2 \cdot 0 = -90,47 \text{ кДж/моль.}$$

Тепловой эффект реакции отрицательный, следовательно в результате данной реакции тепло выделяется, т.е. реакция является экзотермической.

2. Рассчитаем изменение энтропии реакции  $\Delta S^0_{298}$  при температуре  $T=298\text{K}$ :

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0, \text{CH}_3\text{OH} - S_{298}^0, \text{CO} - 2S_{298}^0, \text{O}_2 = 239,76 - 197,55 - 2 \cdot 130,52 = -218,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} = -0,219 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$$

Изменение энтропии реакции отрицательно, следовательно, энтропия системы уменьшится, что обусловлено уменьшением количества молей газообразных веществ в результате протекания данной реакции: 3 моль  $\rightarrow$  1 моль, что приводит к уменьшению хаотичности системы.

3. Рассчитаем изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{298}^0$ , исходя из следующего соотношения:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \text{ т.к. } T=298\text{K, то}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 = (-90,47 - 298(-0,219)) = -25,21 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку изменение энергии Гиббса отрицательно, то данная реакция при  $T=298\text{K}$  может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

4. Рассчитаем константу равновесия  $K_p$  данной реакции, исходя из уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

Следовательно, при  $T = 298\text{K}$  имеем:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_{298}^0}{R \cdot 298} = \frac{25,21}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = 10,18$$

$$\text{т.к. } \ln K_p = 10,18; \quad K_p = e^{10,18} = 2,6 \cdot 10^4.$$

Исходя из кинетических представлений выражение для константы равновесия имеет вид:

$$\frac{(P_{\text{CH}_3\text{OH}})_{\text{РАВН}}}{(P_{\text{CO}})_{\text{РАВН}} \cdot (P_{\text{H}_2})_{\text{РАВН}}^2} = K_p$$

Так как  $K_p > 1$ , то химическое равновесие смещено в сторону прямой реакции и в системе преобладают продукты реакции.

5. Определим направление процесса в газовой смеси заданного состава ( $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,3$  атм,  $P_{\text{H}_2} = 1,7$  атм,  $P_{\text{CO}} = 0,3$  атм), находящейся при  $T = 298\text{K}$ .

Направление процесса определяют по изменению изобарно-изотермического потенциала системы ( $\Delta G$ ), который вычисляют по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}},$$

где  $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{CO}}$  - парциальные давления газов в исходной смеси.

$$\Delta G = \Delta G_{298}^0 + R \cdot 298 \cdot \ln \frac{1,3}{1,7^2 \cdot 0,3} = \left( -25,21 + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln \frac{1,3}{1,7^2 \cdot 0,3} \right) = -24,21 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G < 0$ , следовательно в этом случае процесс пойдет в прямом направлении: из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  будет образовываться  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

6. Рассчитаем  $\Delta H_{398}$ ,  $\Delta S_{398}$ ,  $\Delta G_{398}$ ,  $K_{p398}$  для данной реакции при температуре  $T=398\text{K}$ .

По закону Кирхгофа:

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{398} \Delta \bar{C}_P dT$$

Рассчитаем изменение средней изобарной теплоемкости:

$$\Delta \bar{C}_P = C_{P,298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) - 2C_{P,298}^0(\text{H}_2) - C_{P,298}^0(\text{CO}) = 43,9 - 2 \cdot 28,83 - 29,15 = -42,91 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -90,47 \text{ кДж/моль (рассчитано в п.1)}$$

$$\Delta H_{398} = -90,47 + (-42,91 \cdot 10^{-3})(398-298) = -94,76 \text{ кДж/моль.}$$

При повышении температуры на 100° по сравнению со стандартными условиями тепловой эффект уменьшился. Это связано с тем, что сумма теплоемкостей продуктов реакции меньше суммы теплоемкостей исходных веществ, т.е. изменение средней изобарной теплоемкости ( $\Delta \bar{C}_p$ ) меньше нуля.

$$\Delta S_{398} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{398} \frac{\Delta \bar{C}_p}{T} dT$$

$$\Delta S_{298}^0 = -0,219 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К (рассчитано в п.2)}$$

$$\Delta S_{398} = -0,219 + (-42,91 \cdot 10^{-3}) \ln \frac{398}{298} = -0,231 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_{398} = \Delta H_{398} - 398 \cdot \Delta S_{398} = -94,76 - 398(-0,231) = -2,66 \text{ кДж/моль.}$$

Из уравнению изотермы химической реакции найдем константу равновесия при 398 К:

$$\Delta G_{398} = -R \cdot 398 \ln K_{P398}$$

$$\ln K_{P398} = -\frac{\Delta G_{398}}{R \cdot 398}$$

$$\ln K_{P398} = -\frac{2,66}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 398} = 0,804$$

$$\ln K_{P398} = e^{0,804} = 2,235, \text{ а}$$

$$\ln K_{P298} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ (рассчитано в п.4).}$$

Таким образом, с ростом температуры константа равновесия уменьшилась, т.е. выход продуктов реакции уменьшился. Это произошло, потому что реакция – экзотермическая, что соответствует принципу Ле-Шателье.

## 1.10. Контрольные задания для самостоятельной работы

### Задача 1

Для химической реакции, указанной в таблице 1, вычислить  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $K_p$  при  $T=298$  К и при  $T = 398$ К, пользуясь справочными данными приложения таблицы 1. Определить направление химической реакции, протекающей в газовой среде, заданного состава. Парциальные давления компонентов газовой смеси приведены в таблице 2.

Проанализировать полученные результаты и ответить на следующие вопросы:

1. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
2. Как изменилась энтропия системы после протекания реакции?
3. Протекает ли данная реакция самопроизвольно при указанных температурах?
4. Каких веществ, исходных или продуктов реакции, будет больше в равновесной смеси?

Таблица 1

№ вариантов	Уравнения реакций
1	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HBr}$
2	$\text{CH}_3\text{I} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI}$
3	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH}$
4	$6\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO} + 10\text{H}_2$
5	$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{CH}_4$
6	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$
7	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
8	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$
9	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
10	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
11	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$

№ вариантов	Уравнения реакций
12	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
13	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$
14	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} = \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$
15	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$
16	$\text{H}_2 + \text{CCl}_4 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
18	$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$
19	$4\text{HBr} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$
20	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
21	$\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + \text{O}$
22	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$
23	$\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} = \text{CH}_4 + \text{I}_2$
24	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$
25	$\text{CCl}_4 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 4\text{HCl}$

Все реакции протекают в газовых фазах.

Таблица 2

№ вариантов	Состав исходной газовой смеси				Парциальные давления компонентов смеси, атм			
	A	B		A	B		A	B
1	CH <sub>3</sub> Br	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HBr	2.6	3.8	2.5	3.9
2	CH <sub>3</sub> I	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HI	3.1	2.8	4.5	1.6
3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COH	–	0.9	1.8	3.2	–
4	6CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2CO; 10H <sub>2</sub>	1.1	3.2	1.2	1.3; 1.0
5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3H <sub>2</sub>	2CH <sub>4</sub>	–	2.5	1.2	4.2	–
6	CH <sub>3</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HCl	2.5	3.1	1.8	4.5
7	CO <sub>2</sub>	4H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	2H <sub>2</sub> O	2.5	1.1	2.6	2.3
8	4CO	2SO <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	4CO <sub>2</sub>	1.2	2.3	5.2	1.1
9	2N <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	4NH <sub>3</sub>	3O <sub>2</sub>	2.1	1.2	1.1	2.2
10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	–	3.5	2.6	5.4	–
11	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	1.3	2.4	6.2	–
12	2NO <sub>2</sub>	–	2NO	O <sub>2</sub>	0.8	–	2.5	0.5
13	2NO	Cl <sub>2</sub>	2NOCl	–	1.1	3.0	2.2	–
14	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HF	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	–	4.0	1.2	3.5	–
15	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	2NO <sub>2</sub>	–	4.1	–	2.5	–
16	H <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	HCl	2.3	4.8	1.6	0.9
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	–	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCl	1.1	–	0.9	3.4
18	4HI	O <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O	2I <sub>2</sub>	2.5	3.1	2.4	1.9
19	4HBr	O <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O	2Br <sub>2</sub>	1.2	2.3	0.8	2.1
20	4HCl	O <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O	2Cl <sub>2</sub>	1.1	2.5	0.5	1.4
21	F <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	2HF	O	2.4	1.1	1.2	2.0
22	CH <sub>4</sub>	Br <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Br	HBr	0.5	1.2	2.0	0.3
23	CH <sub>3</sub> I	HI	CH <sub>4</sub>	I <sub>2</sub>	1.2	2.0	2.4	1.0
24	4NH <sub>3</sub>	5O <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub> O	4NO	1.1	1.2	1.3	1.1
25	CCl <sub>4</sub>	4H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	4HCl	0.5	1.1	0.8	1.2

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### 2.1. Основные понятия и постулаты химической кинетики

**Химическая кинетика** - раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций.

Основные задачи химической кинетики:

- 1) расчет скоростей реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (*прямая задача*);
- 2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (*обратная задача*).

**Скорость химической реакции** есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выражать как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности – электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. и т.п. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени.

**Средней скоростью реакции** называют отношение уменьшения концентрации исходного вещества или увеличения концентрации продуктов реакции ко времени, в течение которого это произошло:

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (61)$$

Знак «-» относится к тому случаю, когда в уравнении используется концентрация исходного вещества (которая уменьшается), поскольку скорость реакции не может быть отрицательной по определению.

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения.

**Истинная (мгновенная) скорость реакции** – это отношение бесконечно малого изменения концентрации вещества ( $dC$ ) к бесконечно малому промежутку времени ( $dt$ ):

$$V = \pm \frac{dC}{dt} \quad (62)$$

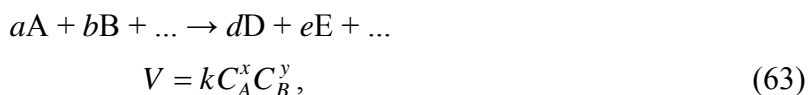
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

### 2.2. Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики - **законом действующих масс**:

**Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени:**

Для реакции



где  $k$  - константа скорости (не зависящая от концентрации), численно равная скорости реакции, в которой концентрации исходных веществ равны единице.  $k$  зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора;

$x, y$  - некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам А и В*, соответственно.

Эти числа в общем случае никак не связаны с коэффициентами  $a$  и  $b$  в уравнении реакции. Сумма показателей степеней  $x + y$  называется *общим порядком реакции*. Порядок реакции может быть положительным или отрицательным, целым или дробным.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых элементарными реакциями. Под *элементарной реакцией* обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса.

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов: мономолекулярные ( $A \rightarrow B + \dots$ ), бимолекулярные ( $A + B \rightarrow D + \dots$ ) и тримолекулярные ( $2A + B \rightarrow D + \dots$ ). Реакций с молекулярностью выше трех практически не встречается. В тех случаях, когда согласно уравнению химической реакции в реакции участвует большее число молекул, то в действительности оказывается, что реакция проходит через ряд промежуточных стадий, каждая из которых может быть моно-, би- и тримолекулярной.

Для элементарных реакций общий порядок равен молекулярности, а порядки по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции.

Если скорость реакции не зависит от концентрации, то реакция имеет нулевой порядок; если скорость реакции зависит от концентрации в первой степени, то это реакция первого порядка; если – во второй, то второго порядка и т.д.

Если реакция протекает *по нулевому порядку*, то для нее кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^0 = k \quad (64)$$

Перепишем выражение в виде

$$dC = -kdt$$

и возьмем неопределенный интеграл от обеих частей уравнения.

Тогда

$$C = -kt + const,$$

где  $const$  – постоянная интегрирования.

В начальный момент времени  $t = 0$ , а концентрация  $C = C_0$ . Тогда концентрация реагирующего вещества в любой момент времени равна

$$C = C_0 - kt \quad (65)$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем.

Константа скорости реакции нулевого порядка, исходя из последнего уравнения, вычисляется по формуле

$$k = \frac{1}{t}(C_0 - C) \quad (66)$$

и имеет размерность моль/л·с.

Наряду с константой скорости для характеристики реакций часто пользуются величиной, называемой временем полупревращения ( $t_{1/2}$ ) или периодом полупревращения.

**Период полупревращения** - это промежуток времени, в течение которого половина взятого исходного количества вещества прореагировала.

Если  $t = t_{1/2}$  и  $C = C_{1/2}$ , то подставляя в уравнение (65), получим

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (67)$$

Кинетическое уравнение скорости *первого порядка* имеет вид

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^1 \quad (68)$$

После интегрирования получаем

$$\ln C = -kt + \text{const}$$

Считая, что в начальный момент времени  $t = 0$  концентрация исходного вещества равна  $C = C_0$ , находим постоянную интегрирования  $\text{const}$ :

$$\ln C_0 = \text{const}.$$

Откуда

$$\ln C = \ln C_0 - k t \quad (69)$$

Следовательно, для реакции первого порядка характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени, а константа скорости определяется выражением:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{или} \quad k = 2,303 \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C}. \quad (70)$$

Константа скорости реакции первого порядка измеряется в  $c^{-1}$ . Период полупревращения для реакций первого порядка равен (для  $t = t_{1/2}$  и  $C = C_0/2$ )

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (71)$$

Для реакций первого порядка период полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества, константа скорости обратно пропорциональна периоду полупревращения.

Для реакции *второго порядка*, считая концентрации исходных веществ равными, кинетическое уравнение запишется выражением:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (72)$$

После разделения переменных, интегрирования и определения постоянной интегрирования получим:

$$\frac{1}{C} = kt + \text{const}$$

Пусть начальная концентрация равна  $C_0$ , в момент времени  $t = 0$ , тогда  $\text{const} = 1/C_0$ .

Тогда

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt. \quad (73)$$

Откуда

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (74)$$

В момент времени  $t_{1/2}$  израсходуется половина вещества, т.е.  $C=C_0/2$ . Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (75)$$

Константа скорости реакции второго порядка измеряется в  $л \cdot c^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для реакций второго порядка наблюдается линейная зависимость величины обратной концентрации от времени. В отличие от реакций первого порядка период полупревращения реакций второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации.

Кинетическое уравнение *третьего порядка* выражается зависимостью:

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_1c_2c_3 \quad (76)$$

После интегрирования оно примет вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2c^2} \quad (77)$$

Период полупревращения определяется по уравнению:

$$T_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{3}{2c_0^2} \quad (78)$$

Период полупревращения для реакций третьего порядка обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагирующих **веществ**.

### 2.3. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции существует несколько методов:

1) *Метод проб и ошибок*:

- Расчетный вариант. Полученные данные о зависимости концентрации реагента от времени подставляются в уравнение для расчета константы скорости реакции первого порядка. Если получающиеся константы не зависят от времени, то предположение верно. Иначе используется уравнение для второго или третьего порядка.

- Графический вариант. Для экспериментально полученной зависимости концентрация реагента А от времени строим следующие графики, соответствующие уравнениям разных порядков (рис.1):

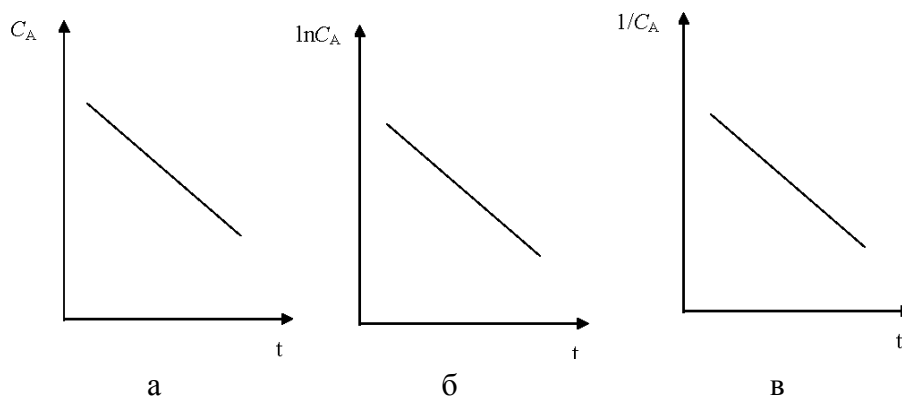


Рис. 1. Изменение концентрации веществ с течением времени в реакциях: а - нулевого порядка; б – первого порядка; в – второго порядка

Выбираем график, на котором получена прямая линия. Порядок определяется по типу графика.

2) *Метод Раковского (по периоду полупревращения)*.

Метод определения периода полупревращения заключается в определении  $t_{1/2}$  для нескольких начальных концентраций  $C_0$ . Для реакции первого порядка период полупревращения  $t_{1/2}$  не зависит от  $C_0$ , для реакции второго порядка – обратно пропорционален  $C_0$ , для реакции третьего порядка – обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

Следует отметить, что большинство реакций протекает через промежуточные стадии и порядок реакции редко соответствует количеству молекул, вступающих в реакцию. Общая скорость сложной реакции (реакции, состоящей из двух или большего числа простых реакций) определяется скоростью наиболее медленной ее стадии.

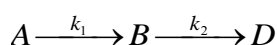
При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют **принцип независимости химических реакций**:

Если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

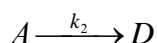
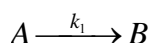
Из сложных реакций наиболее распространенными являются последовательные, параллельные, сопряженные и обратимые реакции.

**Последовательными** называются реакции, состоящие из нескольких стадий, следующих друг за другом. Число ступеней в последовательных реакциях может быть больше двух, причем каждая из стадий отвечает мономолекулярной или более сложной реакции.

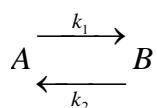
Например,



**Параллельными** называются такие реакции, при которых одни и те же вещества одновременно реагируют с образованием разных продуктов.

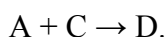
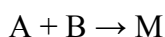


**Обратимыми** называются химические реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях.



Если с одним и тем же реагентом взаимодействуют два или более вещества, то такие реакции называются **сопряженными**.

Например,



В таких реакциях вещество В служит *индуктором* второй реакции. Вещество С называют *акцептором*. Общее для обеих реакций вещество А называется *актором*.

**Цепными** называются такие реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции происходит путем регулярного чередования нескольких реакций с участием в них активных с ненасыщенными валентностями (свободных радикалов).

## 2.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Из качественных соображений понятно, что скорость реакций должна увеличиваться с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения - правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

**Правило Вант-Гоффа:**

при увеличении температуры на 10 градусов скорость гомогенной химической реакции возрастает в 2-4 раза.

Математическое выражение этого правила имеет вид:

$$\gamma_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t}, \quad (79)$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов;

$k_t$  – константа скорости при температуре  $t$ ;

$k_{t+10}$  – константа скорости при температуре  $t+10$ .

Правило Вант-Гоффа является весьма грубым и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является **уравнение Аррениуса**, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (80)$$

или после интегрирования получим:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (81)$$

где  $k$  – константа скорости при температуре;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$E_a$  – энергия активации;

$A$  – предэкспоненциальный множитель, численно равный константе скорости процесса, приводящего к химической реакции.

**Энергия активации** – это минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы их столкновение приводило к химическому взаимодействию.

После преобразования уравнения Аррениуса, если известно значение константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , получают довольно простое выражение

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (82)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;

$R$  – газовая постоянная.

## 2.5. Примеры решения задач

### Пример 1

Для реакции омыления эфира  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $T=283$  К константа скорости составляет  $k=2,307 \text{ мин}^{-1}(\text{кмоль}/\text{м}^3)^{-1}$ , а при  $T=298$  К константа скорости равна  $k=5,4 \text{ мин}^{-1}(\text{кмоль}/\text{м}^3)^{-1}$ . Вычислить энергию активации ( $E_a$ ) и определить сколько вещества ( $C$ ) прореагировало за 10 минут, если начальные концентрации ( $C_0$ ) щелочи и эфира ( $C_0$ ) одинаковы и составляют  $0,02 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ . Порядок реакции считать по молекулярности.

#### Решение:

В тех случаях, когда необходимо пересчитать константу скорости реакции от одной температуры к другой, удобно пользоваться логарифмической формой уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad \text{или} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

из последнего уравнения получаем:

$$E_a = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Подставляя численные значения:  $T_1=283\text{K}$ ,  $k_1=2,307 \text{ мин}^{-1}$ ;  $T_2=298\text{K}$ ,  $k_2=5,4 \text{ мин}^{-1}$  получаем:

$$E = \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 283}{298 - 283} \ln \frac{5,4}{2,307} = 109360 \text{ Дж/моль} = 109,36 \text{ кДж/моль}$$

Для определения количества вещества, прореагировавшего за определенное количество времени, необходимо получить уравнение, описывающее зависимость концентрации исходных веществ от времени.

Так как, данная реакция бимолекулярная, то по условию она протекает как реакция второго порядка и кинетическое уравнение, следует записать так:

$$v = k C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}$$

или при условии, что исходные концентрации эфира и щелочи одинаковы:

$$v = k C^2 \quad \text{или} \quad -\frac{dC}{dt} = k C^2$$

решив дифференциальное уравнение относительно  $C$ , получим:

$$\frac{dC}{C^2} = k dt$$

$$-\int \frac{dC}{C^2} = \int k dt + const$$

$$\frac{1}{C} = kt + const$$

Найдем константу интегрирования: учитывая, что при  $t=0$ ,  $C=C_0$ , получится

$$\frac{1}{C_0} = k \cdot 0 + const$$

Тогда окончательный результат:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Подставляя в это уравнение численные значения  $k$ ,  $t$  и  $C_0$ , можно определить  $C$  – концентрацию исходных веществ в любой момент времени.

Так, при температуре  $T=283 \text{ K}$  и константе скорости  $k=2,307 \text{ мин}^{-1}$  концентрация исходных веществ через 10 минут составит:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{0,02} + 2,307 \cdot 10, \text{ откуда } C=0,0137 \text{ кмоль/м}^3.$$

А при температуре  $T=298 \text{ K}$  и константе скорости  $k=5,4 \text{ мин}^{-1}$  концентрация исходных веществ через 10 минут составит:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{0,02} + 5,4 \cdot 10, \text{ откуда } C=0,0096 \text{ кмоль/м}^3.$$

При подстановке численных значений следует обращать внимание на размерность величин  $k, t, C_0$ .

Так как через 10 минут после начала реакции концентрация эфира стала равной  $0,0096 \text{ кмоль/м}^3$ , а исходная концентрация составляла  $0,02 \text{ кмоль/м}^3$ , то уменьшение концентрации равно  $0,02 - 0,0096 = 0,0104 \text{ кмоль/м}^3$ .

## Пример 2

Кинетические параметры реакции I порядка  $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$  составляют:  $E_a = 218,0$  кДж/моль,  $A = 7,2 \cdot 10^{12}$  сек<sup>-1</sup>. Определить константу скорости реакции при температуре  $T = 600$ К и количество исходных веществ (С), израсходованных за 15 минут, если начальные концентрации исходных веществ равны ( $C_0$ ) 1,21 кмоль/м<sup>3</sup>.

### Решение:

Зависимость константы скорости от температуры в области не слишком низких и не слишком высоких температур подчиняется уравнению Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где  $E$  – энергия активации реакции;

$A$  – предэкспоненциальный множитель, определяемый природой реагентов и среды.

Подставляя численные значения в уравнение Аррениуса, получаем

$$k = 7,2 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{218000}{8,31 \cdot 600}} = 7,39 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$$

Для определения количества исходных веществ, израсходованных за 15 минут необходимо получить уравнение, описывающее зависимость исходного вещества от времени.

Кинетическое уравнение реакции I-го порядка согласно основному постулату химической кинетики следует записать так:

$$v = kC_{N_2O_5}^1 \quad \text{или} \quad \frac{dC}{dt} = kC$$

Решая простейшее дифференциальное уравнение относительно  $C$ , получим:

$$\frac{dC}{C} = -kdt$$

$$\int \frac{dC}{C} = -\int kdt + const$$

Найдем константу интегрирования.

В начальный момент времени  $t=0$ , концентрация исходного вещества  $C=C_0$ , поэтому

$$\ln C_0 = -k \cdot 0 + const$$

Тогда окончательный результат:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

В экспоненциальном виде получим:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Подставляя в это уравнение численные значения и  $C_0$  можно вычислить  $C$  – концентрацию исходных веществ в заданный момент времени.

Необходимо предварительно перевести найденную константу скорости из сек<sup>-1</sup> в мин<sup>-1</sup>, для этого

$$7,39 \cdot 10^{-7} \cdot 60 = 4,434 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}.$$

$$C = 1,21 \cdot e^{-4,434 \cdot 10^{-5} \cdot 15} = 0,999 \text{ кмоль} / \text{ м}^3.$$

Так как через 15 минут после начала реакции концентрация бромэтана стала равной 0,999 кмоль/м<sup>3</sup>, а исходная концентрация составляла 1,21 кмоль/м<sup>3</sup>, то уменьшение концентрации равно

$$1,21 - 0,999 = 0,211 \text{ кмоль} / \text{ м}^3.$$

## 2.6. Контрольные задания для самостоятельной работы

### Задание 1

а) В таблице 1 приведены значения констант скоростей при двух различных температурах. Вычислить энергию активации ( $E_a$ ) и определить сколько вещества ( $C$ ) прореагировало к моменту времени ( $\tau$ ), если начальные концентрации ( $C_0$ ) реагирующих веществ одинаковы. Порядок реакции считать по молекулярности.

Таблица 1

№ вариантов	Реакции	$T_1, K$	$K_1^*$	$T_2, K$	$K_2^*$	$t, \text{мин}$	$C_0, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$
1	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH = C_6H_5CH_2COC_2H_5 + HBr$	298	1.44	388	2.01	100	2,75
2	$2HI = H_2 + I_2$	356	$8.1 \cdot 10^{-3}$	389	$5.8 \cdot 10^{-3}$	68	2,5
3	$2NO_2 = 2NO + O_2$	600	83.9	640	407	60	2,0
4	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$	283	2.307	318.1	21.6	15	0,90
5	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	288	$3.0 \cdot 10^{-4}$	313	$8.0 \cdot 10^{-3}$	90	3,75
6	$COCl_2 = CO + Cl_2$	655	0.5310	745	67.7	10	0,8
7	$(CH_2)_3 \rightarrow CH_3-CH=CH_2$	833.2	$6.87 \cdot 10^{-3}$	923.0	0.146	40	1,52
8	$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$	552.2	$6.09 \cdot 10^{-5}$	593.2	$1.3 \cdot 10^{-3}$	35	2,5
9	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	574.5	0.0856	497.2	$3.6 \cdot 10^{-4}$	60	0,03
10	$H_2 + I_2 = 2HI$	599	$1.46 \cdot 10^{-3}$	679	0.0568	28	2,83
11	$2NO = N_2 + O_2$	1512.2	47059	1251.4	1073	45	2,83
12	$PH_3 = 1/2P_2 + 3/2H_2$	953.2	0.0183	918.2	$3.8 \cdot 10^{-3}$	80	0,87

\*Размерность констант для реакций 1 и 2 порядков соответствует  $\text{мин}^{-1}$ ,  $\text{кмоль}^{-1} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ .

б) В таблице 2 приведены кинетические параметры реакций:  $E_a$  - энергия активации,  $A$  - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса и  $n$  - порядок реакции. Определить константу скорости реакции при заданной температуре  $T_1$  и количество исходных веществ ( $C$ ), израсходованных за время ( $\tau$ ), если начальные концентрации исходных веществ равны ( $C_0$ ).

Таблица 2

№ вариантов	Реакции	Порядок реакции	$A, \text{с}^{-1}$	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\tau, \text{мин}$	$C_0, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}$	$T_1, K$
13	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	2	$4 \cdot 10^{10}$	180.5	10	0.50	400
14	$I_2 + H_2 = 2HI$	2	$1.6 \cdot 10^{11}$	165.5	15	0.75	450
15	$HBr + C_4H_8 = C_4H_9Br$	2	$1.6 \cdot 10^7$	94.2	10	0.95	400
16	$CH_3I + HI = CH_4 + I_2$	2	$2 \cdot 10^{11}$	140.0	15	0.5	500
17	$C_4H_8 + HBr = C_4H_9Br$	2	$1.6 \cdot 10^7$	94.2	12	0.74	300
18	$2NO_2 = 2NO + O_2$	2	$9.4 \cdot 10^9$	112.6	11	1.26	370
19	$2HI = H_2 + I_2$	2	$9.2 \cdot 10^{10}$	186.4	15	1.12	600
20	$HI + CH_3I = CH_4 + I_2$	2	$2 \cdot 10^{11}$	140.0	10	1.0	400
21	$H_2 + I_2 = 2HI$	2	$1.6 \cdot 10^{11}$	165.5	11	0.93	430
22	$H_2 + C_2H_4 = C_2H_6$	2	$4 \cdot 10^{10}$	180.5	13	0.82	500
23	$C_2H_3Cl_3 = C_2H_2Cl_2 + HCl$	1	$3.2 \cdot 10^{12}$	201.0	5	0.5	400
24	$C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$	1	$7.2 \cdot 10^{12}$	218.0	10	0.8	1200
25	$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$	1	$4 \cdot 10^4$	247.5	5	1.47	1800

Выполняя расчеты, обратите внимание на определение размерности константы скорости.

### 3. РАСТВОРЫ

**Раствор** – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

**Растворитель** – это вещество, входящее в состав раствора в преобладающем количестве.

**Растворенное вещество** – это меньший по количеству компонент раствора.

#### 3.1. Способы выражения состава растворов

Растворы имеют переменный состав. Способом выражения количественной характеристики состава раствора является **концентрация**.

Наиболее общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации:

1. **Массовая доля растворенного вещества В** -  $\omega(B)$  - отношение массы вещества В к общей массе раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p}, [\text{доли единицы; \%}] \quad (83)$$

где  $m(B)$  – масса вещества, г;

$m_p$  – масса раствора, г.

2. **Молярная концентрация вещества В** -  $C(B)$  - отношение количества В, содержащегося в растворе к объему раствора:

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] \quad (84)$$

где  $V_p$  – объем раствора, л;

$n(B)$  – количество вещества, которое находится по формуле:

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}, [\text{моль}] \quad (85)$$

где  $M(B)$  – молярная масса вещества, г/моль.

3. **Молярная концентрация эквивалентов вещества В** – отношение количества эквивалентов растворенного вещества В к объему раствора:

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right] \quad (86)$$

где  $n_{\text{эк}}(B)$  – количество эквивалентов растворенного вещества, находящееся по формуле:

$$n_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B)}, [\text{моль}] \quad (87)$$

где  $M_{\text{эк}}(B)$  – молярная масса эквивалентов вещества В, которая определяется по формуле:

$$M_{\text{эк}}(B) = M(B) \cdot f_{\text{эк}}(B), [\text{г/моль}] \quad (88)$$

где  $f_{\text{эк}}$  – фактор эквивалентности, равный

$$f_{\text{эк}} = \frac{1}{\text{заряд иона} \cdot \text{число ионов}} \quad (89)$$

4. **Моляльная концентрация вещества В** - отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{растворителя}}}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right] \quad (90)$$

5. **Молярная доля растворенного вещества В** - отношение количества молей вещества А к общему количеству молей всех веществ в растворе.

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\sum n_i} \quad (91)$$

где  $\sum n_i$  – суммарное количество всех веществ, входящих в состав раствора.

6. **Типр раствора Т** – отношение массы растворенного вещества В к объему раствора:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V_p}, \left[ \frac{\text{г}}{\text{мл}} \right] \quad (92)$$

### 3.2. Идеальные и реальные растворы. Закон Рауля

Раствор называется **идеальным**, если его образование не сопровождается уменьшением или увеличением объема, а также выделением или поглощением тепла. **Реальные** растворы в связи с явлениями ассоциации, диссоциации, сольватации и др. не обладают упомянутыми выше свойствами, но приближаются к идеальным, если они образованы сходными по химическому составу и физическим свойствам веществами.

Идеальные растворы подчиняются **закону Рауля**, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B, \quad (93)$$

где  $N_B$  – молярная доля вещества В в растворе;

$P_A^0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

$P_A$  – давление пара растворителя над раствором.

Реальные растворы по своим свойствам отличаются от идеальных. При образовании этих растворов наблюдается отклонение от закона Рауля. Это отклонение может быть как положительным, так и отрицательным. В случае отрицательного отклонения суммарное давление паров ниже теоретического, в случае положительного – выше.

Причинами данных отклонений является:

- уменьшение размера частиц вследствие частичной или полной диссоциации тех ассоциированных комплексов, которые могли быть в одном из компонентов в чистом состоянии;
- укрупнение частиц вследствие образования соединений (ассоциатов) между молекулами компонентов.

Подобные эффекты являются следствием различия в межмолекулярных взаимодействиях растворитель – растворитель, растворяемое вещество – растворяемое вещество и растворитель – растворенное вещество.

Понижение давления пара над раствором влечет за собой повышение температуры его кипения по сравнению с чистым растворителем, поскольку жидкость закипает при той температуре, при которой давление насыщенного пара сравнивается с внешним давлением. Повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  пропорционально молярной концентрации растворенного вещества ( $C_m$ ):

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = K_3 \cdot C_m \quad (94)$$

где  $T_{\text{кип}}^0$  - температура кипения чистого растворителя;

$T_{\text{кип}}$  – температура кипения раствора;

$K_3$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, численно равная повышению температуры кипения одномолярного раствора.

Метод измерения повышения температуры кипения растворов как функции их концентрации называется *эбуллиоскопией*.

Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Это также связано с понижением давления пара над раствором. По аналогии с повышением температуры кипения, понижение температуры замерзания может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta T_{зам} = K_3 \cdot C_m, \quad (95)$$

где  $K_3$  – криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Метод измерения понижения температуры замерзания растворов как функции их концентрации называется *криоскопией*.

Методы эбуллиоскопии и криоскопии применяются для определения молекулярного веса растворенного вещества. Это возможно в связи с тем, что в разбавленных растворах изменение температуры замерзания или кипения связано только с концентрацией вещества, но не с его природой. Если известны навески растворенного вещества и растворителя, взятые при приготовлении раствора, то легко может быть вычислена его молярная концентрация. После определения температуры замерзания раствора вычисляют молекулярный вес растворенного вещества по формуле:

$$M = \frac{K_3 \cdot 1000 \cdot g}{\Delta T_{зам} \cdot G} \quad (96)$$

где  $g$  – масса растворенного вещества;

$G$  – масса растворителя.

### 3.3. Осмотическое давление разбавленных растворов

Если разделить два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу частиц растворенного вещества, будет наблюдаться явление самопроизвольного перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – *осмос*.

Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления. Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя в раствор через мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель, есть *осмотическое давление  $\pi$* .

Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры ( $T$ ) и молярной концентрации раствора ( $C$ ) и может быть рассчитано по уравнению (III.16):

$$\pi = CRT \quad (97)$$

Уравнение (97) есть т.н. *принцип Вант-Гоффа*:

осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

Осмоз играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку клеточная плазматическая мембрана является полупроницаемой. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления.

### 3.4. Примеры решения задач

#### Пример 1

Молярная доля хлорида алюминия в водном растворе плотностью 1,18 г/мл равна 0,03. Найти массовую долю соли, титр раствора, моляльность раствора и молярную концентрацию.

#### Решение:

1. В растворе присутствуют два компонента, следовательно, молярная доля воды равна  $1 - 0,03 = 0,97$ .

2. Найдем молярные массы хлорида алюминия и воды:

$$M(\text{AlCl}_3) = 27 + 3 \cdot 35,5 = 133,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ г/моль}.$$

3. Рассчитаем массы хлорида алюминия, воды и раствора:

$$m(\text{AlCl}_3) = 0,03 \cdot 133,5 = 4,01 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,97 \cdot 18 = 17,46 \text{ г};$$

$$m_p = m(\text{AlCl}_3) + m(\text{H}_2\text{O}) = 4,01 + 17,46 = 21,47 \text{ г}.$$

4. Определим массовую долю вещества в растворе:

$$\omega(\text{AlCl}_3) = \frac{m(\text{AlCl}_3)}{m_p} = \frac{4,01}{21,47} = 0,1868 \text{ или } 18,68\%.$$

5. Для расчета титра раствора, необходимо сначала найти объем раствора:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{21,47}{1,18} = 18,19 \text{ мл} = 0,01819 \text{ л}.$$

6. Рассчитаем титр раствора:

$$T(\text{AlCl}_3) = \frac{m(\text{AlCl}_3)}{V_p} = \frac{4,01}{18,19} = 0,22 \frac{\text{г}}{\text{мл}}.$$

7. Для определения моляльности раствора надо рассчитать количество вещества в растворе:

$$n(\text{AlCl}_3) = \frac{m(\text{AlCl}_3)}{M(\text{AlCl}_3)} = \frac{4,01}{133,5} = 0,03 \text{ моль}.$$

8. Рассчитаем моляльность раствора:

$$C_m(\text{AlCl}_3) = \frac{n(\text{AlCl}_3)}{m(\text{AlCl}_3)} = \frac{0,03}{0,01746} = 1,72 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

8. Определим молярную концентрацию раствора:

$$C(\text{AlCl}_3) = \frac{n(\text{AlCl}_3)}{V_p} = \frac{0,03}{0,01819} = 1,65 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

#### Пример 2

Массовая доля сульфата цинка в водном растворе составляет 34%. Плотность раствора – 1,04 г/мл. Рассчитать титр раствора, молярную концентрацию  $\text{ZnSO}_4$  в растворе, его моляльность и молярную долю вещества.

#### Решение:

1. Пусть масса раствора  $m_p = 100$  г, тогда масса сульфата цинка составит

$$m(\text{ZnSO}_4) = 34 \text{ г},$$

а масса воды

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 34 = 66 \text{ г}.$$

2. Найдем объем 100 г раствора:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{100}{1,04} = 96,15 \text{ мл} = 0,09615 \text{ л.}$$

3. Найдем молярные массы веществ:

$$M(\text{ZnSO}_4) = 65,39 + 32,07 + 4 \cdot 16 = 161,46 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ г/моль}.$$

4. Определим титр раствора:

$$T(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{V_p} = \frac{34}{96,15} = 0,35 \frac{\text{г}}{\text{мл}}.$$

4. Для расчета молярной концентрации раствора необходимо определить количество вещества:

$$n(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{M(\text{ZnSO}_4)} = \frac{34}{161,46} = 0,21 \text{ моль}.$$

5. Рассчитаем молярность раствора:

$$C(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{V_p} = \frac{0,21}{0,09615} = 2,18 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

6. Определим моляльность раствора:

$$C_m(\text{ZnSO}_4) = \frac{n(\text{ZnSO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,21}{0,066} = 3,18 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

7. Для расчета молярной доли сульфата цинка в растворе необходимо найти количество воды в растворе и общее количество веществ в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{66}{18} = 3,67 \text{ моль}.$$

$$\Sigma n_i = n(\text{ZnSO}_4) + n(\text{H}_2\text{O}) = 0,21 + 3,67 = 3,88 \text{ моль}.$$

8. Рассчитаем молярную долю сульфата цинка в растворе:

$$\chi(\text{ZnSO}_4) = \frac{n(\text{ZnSO}_4)}{\Sigma n_i} = \frac{0,21}{3,88} = 0,05.$$

### Пример 3

Молярная концентрация нитрата калия 1,24 моль/л. Плотность раствора 1,12 г/см<sup>3</sup>. Определить титр раствора, массовую долю вещества, моляльность раствора и молярную долю нитрата калия.

#### Решение:

1. Пусть объем раствора  $V_p = 1$  л, тогда из формулы для расчета молярной концентрации выразим количество вещества:

$$C(\text{KNO}_3) = \frac{n(\text{KNO}_3)}{V_p} \Rightarrow n(\text{KNO}_3) = C(\text{KNO}_3) \cdot V_p = 1,24 \cdot 1 = 1,24 \text{ моль}.$$

2. Определим молярную массу нитрата калия:

$$M(\text{KNO}_3) = 39,1 + 14,01 + 3 \cdot 16 = 101,11 \text{ г/моль}.$$

3. Найдем из формулы для определения количества вещества массу нитрата калия:

$$n(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_3)}{M(\text{KNO}_3)} \Rightarrow m(\text{KNO}_3) = n(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3) = 1,24 \cdot 101,11 = 125,38 \text{ г}.$$

4. Рассчитаем титр раствора:

$$T(KNO_3) = \frac{m(KNO_3)}{V_p} = \frac{125,38}{1000} = 0,13 \frac{г}{мл}$$

5. Для нахождения массовой доли нитрата калия в растворе необходимо рассчитать массу раствора:

$$m_p = V_p \cdot \rho_p = 1000 \cdot 1,12 = 1120 \text{ г}$$

6. Определим массовую долю вещества в растворе:

$$\omega(KNO_3) = \frac{m(KNO_3)}{m_p} = \frac{125,38}{1120} = 0,1119 \text{ или } 11,19\%$$

7. Для расчета моляльности раствора необходимо найти массу воды:

$$m(H_2O) = m_p - m(KNO_3) = 1120 - 125,38 = 994,62 \text{ г}$$

8. Определяем моляльность раствора:

$$C_m(KNO_3) = \frac{n(KNO_3)}{m(KNO_3)} = \frac{1,24}{0,99462} = 1,25 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

9. Для расчета молярной доли нитрата калия в растворе необходимо найти количество воды в растворе и общее количество веществ в растворе:

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{994,62}{18} = 55,26 \text{ моль}$$

$$\Sigma n_i = n(KNO_3) + n(H_2O) = 1,24 + 55,26 = 56,5 \text{ моль}$$

9. Рассчитаем молярную долю нитрата калия в растворе:

$$\chi(KNO_3) = \frac{n(KNO_3)}{\Sigma n_i} = \frac{1,24}{56,5} = 0,02$$

#### Пример 4

Определите молярную массу вещества, если при растворении 3,42 г вещества в 50 г воды температура кипения повышается на 0,104К. Эбулиоскопическая постоянная воды составляет 0,52 К·кг·моль<sup>-1</sup>.

#### Решение:

Повышение температуры кипения определяется по формуле:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_э \cdot C_m$$

где  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, равная

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{растворителя}}}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right]$$

Объединив эти две формулы, получим

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_э \cdot \frac{n_A}{M_A \cdot m_{H_2O}}$$

Выразим отсюда молярную массу вещества:

$$M_A = \frac{m_A \cdot K_э}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{H_2O}}$$

Рассчитаем молярную массу вещества:

$$M_A = \frac{3,42 \cdot 0,52}{0,104 \cdot 0,05} = 342 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

### Пример 5

Вычислите осмотическое давление раствора сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  при температуре 300К, если масса вещества составляет 2,5 г, масса воды 100 г, а плотность раствора равна 1,012 г/мл.

#### Решение:

Согласно закону Вант-Гоффа

$$\pi = C \cdot R \cdot T.$$

Для определения осмотического давления необходимо вычислить молярную концентрацию сахарозы:

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$$

$$\text{где } n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}, [\text{моль}].$$

Определим молярную массу сахарозы:

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем количество вещества:

$$n(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{m(C_{12}H_{22}O_{11})}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{2,5}{342} = 0,007 \text{ моль.}$$

Рассчитаем объем раствора, предварительно определив его массу:

$$m_p = m(C_{12}H_{22}O_{11}) + m(H_2O) = 2,5 + 100 = 102,5 \text{ г.}$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{102,5}{1,012} = 101,28 \text{ мл} = 0,101 \text{ л.}$$

Определим молярность раствора:

$$C(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n(C_{12}H_{22}O_{11})}{V_p} = \frac{0,007}{0,101} = 0,07 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Рассчитаем осмотическое давление:

$$\pi = C \cdot R \cdot T = 0,07 \cdot 8,314 \cdot 300 = 174,59 \text{ кПа.}$$

### Пример 6

Раствор содержит 3 г глюкозы и 100 г воды. Определите температуру замерзания раствора, если криоскопическая постоянная воды составляет  $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

#### Решение:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}} = K_f \cdot C_m,$$

где  $C_m$  – моляльная концентрация раствора.

Рассчитаем моляльную концентрацию раствора по формуле:

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m_{\text{растворителя}}}, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right].$$

Предварительно определив количество вещества:

$$n(C_6H_{12}O_6) = \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} = \frac{3}{180} = 0,02 \text{ моль.}$$

$$M(C_6H_{12}O_6) = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ г/моль.}$$

$$C_m(C_6H_{12}O_6) = \frac{n(C_6H_{12}O_6)}{m(H_2O)} = \frac{0,02}{0,1} = 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

Определим понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_3 \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,2 = 0,372 \text{K}$$

Рассчитаем температуру замерзания раствора, зная, что вода замерзает при температуре  $0^\circ\text{C}(273\text{K})$ :

$$T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - \Delta T_{\text{зам}} = 273 - 0,372 = -272,63 \text{K}$$

### 3.5. Контрольные задания для самостоятельной работы

#### Задание 1

По данным приведенным в таблице 1 выполнить пересчеты от одного способа выражения состава водных растворов к другим.

Таблица 1

№ варианта	Вещество В	$\chi(\text{В})$	Плотность раствора, $\rho$ , кг/дм <sup>3</sup>	Вычислить
1	BaCl <sub>2</sub>	0.02	1.18	$\omega(\text{В}), T, C_m, C(\text{В})$
2	HCl	0.11	1.10	
3	LiCl	0.12	1.14	
4	NH <sub>4</sub> OH	0.34	0.89	
5	NaOH	0.17	1.35	
6	KCl	0.07	1.28	
7	NaCl	0.07	1.31	
8	HNO <sub>3</sub>	0.11	1.22	
№ варианта	Вещество В	$\omega(\text{В})$	Плотность раствора, $\rho$ , кг/дм <sup>3</sup>	Вычислить
9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.1	1.40	$T, C(\text{В}), C_m, \chi(\text{В})$
10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.17	1.45	
11	NaOH	24.79	1.27	
12	NH <sub>4</sub> OH	28.33	0.90	
13	CaCl <sub>2</sub>	20.00	1.18	
14	HCl	40.00	1.198	
15	HNO <sub>3</sub>	16.00	1.09	
16	KOH	22.00	1.206	
17	KCl	24.00	1.162	
№ варианта	Вещество В	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	Плотность раствора, $\rho$ , кг/дм <sup>3</sup>	Вычислить
18	NaOH	3.02	1.12	$T, \omega(\text{В}), C_m, \chi(\text{В})$
19	KOH	3.41	1.15	
20	HCl	7.98	1.13	
21	HNO <sub>3</sub>	4.60	1.22	
22	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.03	1.10	
23	NaCl	3.5	1.31	
24	KCl	3.2	1.28	
25	NH <sub>4</sub> OH	1.8	0.90	

#### Задание 2

По данным, приведенным в таблице 2, для водных растворов рассчитать величину, указанную в последнем столбце таблицы.

Таблица 2

№ варианта	$\Delta T_{\text{кип}}$	$m_A, \text{ г}$	$m_{H_2O}, \text{ г}$	Вычислить	
1	0.130	3.80	200	Молярную массу М (эбулиоскопическая постоянная воды, $E=0,52 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ )	
2	0.130	2.30	200		
3	0.156	1.80	100		
4	0.052	6.84	200		
5	0.2325	1.90	200		
6	0.104	2.40	200		
7	0.052	0.90	100		
8	0.052	3.42	100		
№ варианта	Вещество А	$m_A, \text{ г}$	$m_{H_2O}, \text{ г}$	Плотность раствора, $\rho, \text{ кг/дм}^3$	Вычислить
9	Глюкоза, $C_6H_{12}O_6$	3.6	200	1.0058	осмотическое давление $\pi$ ( $T=298\text{K}$ )
10	Этанол, $C_2H_6O$	2.3	100	0.9945	
11	Сахароза, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3.42	200	1.0041	
12	Метанол, $CH_4O$	6.4	200	0.9931	
13	Сахароза, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3.42	100	1.0139	
14	Этанол, $C_2H_6O$	4.6	100	0.9900	
15	Глицерин, $C_3H_8O_3$	9.0	100	1.0200	
16	Глюкоза, $C_6H_{12}O_6$	1.8	100	1.0058	
№ варианта	Вещество А	$m_A, \text{ г}$	$m_{H_2O}, \text{ г}$	Вычислить	
17	Глицерин, $C_3H_8O_3$	1.80	200	Температуру заморозания, $T_{\text{зам}}$ (криоскопическая постоянная воды $K=1,86 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ )	
18	Мочевина, $CH_4N_2O$	0.60	100		
19	Тиомочевина, $CH_4N_2S$	0.76	100		
20	Глюкоза, $C_6H_{12}O_6$	3.60	200		
21	Сахароза, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3.42	100		
22	Тиомочевина, $CH_4N_2S$	1.90	200		
23	Мочевина, $CH_4N_2O$	1.20	200		
24	Сахароза, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1.17	200		
25	Глюкоза, $C_6H_{12}O_6$	1.80	100		

#### 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Электрохимия** – наука о процессах, которые протекают на границе раздела фаз между проводниками электронов (металлами или графитом) и ионными проводниками (электролитами).

##### 4.1. Основные положения теории электролитов Аррениуса. Степень диссоциации

Вещества, которые образуют растворы или расплавы с ионной проводимостью электрического тока, называют **электролитами**.

В основе **теории электролитов Аррениуса** лежат три постулата:

1. При растворении в воде молекулы электролитов распадаются на положительные и отрицательные ионы.
2. Процесс диссоциации является обратимым, т.е. в растворе существует динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.
3. Сумма положительных электрических зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов.

Диссоциация молекул на ионы происходит частично и характеризуется степенью диссоциации  $\alpha$ .

**Степень диссоциации** – это отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул в растворе.

Степень диссоциации изменяется от нуля (нет диссоциации) до единицы (полная диссоциация).

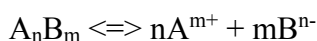
Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от концентрации раствора и температуры.

По степени диссоциации электролиты делятся на три типа:

- 1) слабые –  $\alpha < 3\%$ ;
- 2) средние –  $3\% < \alpha < 30\%$ ;
- 3) сильные –  $\alpha > 30\%$ .

#### 4.2. Слабые электролиты. Константа диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой **константой диссоциации**:



$$K_{Д} = \frac{[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]} \quad (98)$$

Константа диссоциации зависит от природы вещества и от температуры, но не зависит от концентрации.

#### **Закон разбавления Оствальда**

Количественное соотношение между константой диссоциации и степенью диссоциации устанавливает **закон разбавления Оствальда**:

С уменьшением концентрации электролита степень диссоциации слабого электролита возрастает.

$$K_{Д} = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (99)$$

Для очень слабых электролитов  $\alpha \ll 1$  (степень диссоциации много меньше 1), поэтому принимают  $K_{Д}$  равной

$$K_{Д} = c \cdot \alpha^2 \quad (100)$$

где  $c$  – концентрация слабого электролита, моль/л.

Концентрация ионов в растворе пропорциональна молярной концентрации электролита ( $C_M$ ), степени его диссоциации ( $\alpha$ ) и числу ионов, полученных при диссоциации одной молекулы электролита ( $n$ ).

$$C_{иона} = C_M \cdot \alpha \cdot n \quad (101)$$

#### **Изотонический коэффициент**

Раствор электролита отличается по своим свойствам от растворов неэлектролитов. Отличие проявляется в изменении температуры кипения, замерзания, понижении давления пара, изменении осмотического давления. В этих случаях величина измеренных свойств электролитов в  $i$  раз больше чем для неэлектролитов. Величина  $i$  носит название изотонического коэффициента. Этот коэффициент связан со степенью диссоциации соотношением:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (102)$$

где  $v$  – число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Данное соотношение дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

Сильные электролиты даже в разбавленных растворах не ведут себя как идеальные растворы. Особые свойства сильных электролитов обусловлены тем, что в растворах имеет место сильное взаимодействие ионов между собой.

### 4.3. Сильные электролиты

Предположение Аррениуса о том, что в растворе сильного электролита также существует динамическое равновесие между молекулами и ионами, как и у слабых электролитов, оказалось ошибочным. Экспериментальные исследования показали, что, во-первых, величина константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации и, во-вторых, никакими методами не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов непродиссоциировавшие молекулы. Это позволило Н.Бьерруму сделать вывод, что сильные электролиты в растворах любых концентрациях полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Качественная теория сильных электролитов была разработана П. Дебаем и Г. Хюккелем (1923). Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. В растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают т.н. кажущуюся степень диссоциации, т.е. величину  $\alpha$  с поправкой на межйонное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Наблюдаемые отклонения от закона действия масс, могут быть компенсированы применением таких значений эффективных концентраций, при подстановке которых в выражение константы диссоциации можно применять этот закон для растворов сильных электролитов. Такая эффективная концентрация называется **активностью  $a$** , она равна произведению коэффициента активности  $f$  на действительную концентрацию  $C$ :

$$a = f \cdot C. \quad (103)$$

Коэффициент активности является мерой отличия свойств растворов электролитов от свойств идеальных систем.

Термодинамическая константа диссоциации  $K_a$  имеет вид:

$$K_a = \frac{a_+ \cdot a_-}{a}, \quad (104)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  - активности катиона и аниона соответственно;

$a$  – активность электролита.

Для электролита  $A_nB_m$  средняя активность и средний коэффициент активности связаны с аналогичными характеристиками ионов следующими соотношениями:

$$a = \sqrt[m+n]{a_+^m \cdot a_-^n}; \quad (105)$$

$$f = \sqrt[m+n]{f_+^m \cdot f_-^n}. \quad (106)$$

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита. Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f = - 0,51 \cdot z^2 \cdot I^{1/2} \quad (107)$$

где  $z$  – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности,

$I$  – ионная сила раствора: некоторый параметр, который одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов.

Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum (C_i z_i^2) \quad (108)$$

Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0.05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

#### 4.4. Электропроводность растворов электролитов

Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются т.н. проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода).

Величина преимущественного передвижения иона в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор отнесённая к градиенту потенциала 1 В/см, есть **абсолютная скорость движения иона**:

$$U = \frac{ez}{\rho}, \left[ \frac{m^2}{B \cdot c} \right] \quad (109)$$

где  $e$  – элементарный электрический заряд;

$z$  – заряд иона;

$\rho$  – электрическое сопротивление

Абсолютные скорости движения катионов  $U_+$  и анионов  $U_-$  различаются; это приводит к тому, что ионы разных знаков переносят разные количества электричества.

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно **удельную электропроводность  $\kappa$**  (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению  $\rho$ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [Om^{-1} cm^{-1}] \quad (110)$$

Удельная электропроводность определяется количеством электричества, проходящего за 1 секунду через 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения проводника длиной 1 см, при напряженности поля 1 В/см.

Величина удельной электропроводности электролита зависит от природы электролита, температуры, концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.

С увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень чётко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых.

Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электропроводности раствора.

**Молярная электропроводность раствора  $\lambda$**  есть величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

С удельной электропроводностью  $\kappa$  и молярной концентрацией раствора  $C$  молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{C}, [Ом^{-1} см^2 \cdot моль^{-1}] \quad (111)$$

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации, достигая некоторого предельного значения  $\lambda_0$ , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении.

Молярная электропроводность связана с абсолютными скоростями движения катионов и анионов  $U_+$  и  $U_-$  *уравнением Аррениуса*:

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-) \quad (112)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации<sup>4</sup>

$F$  – число Фарадея,  $F = 96485$  Кл/моль.

Ф. Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и  $\lambda_0$  является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  (т.н. *подвижностей ионов*), и сформулировал *закон независимости движения ионов*:

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (113)$$

Подставив в это выражение уравнение Аррениуса (112) и приняв, что при бесконечном разведении степень диссоциации  $\alpha$  равна единице, получим:

$$\lambda_0 = F(U_+ + U_-) \quad (114)$$

Отсюда

$$\lambda_+ = F U_+, \quad \lambda_- = F U_- \quad (115)$$

Электролитическая подвижность является важнейшей характеристикой иона, отражающей его участие в электропроводности раствора.

#### 4.5. Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость образуется т.н. *двойной электрический слой* (ДЭС). Рассмотрим причины его возникновения.

Если погрузить пластину металла в воду, то произойдет отрыв с поверхности пластины ионов металла и переход их в водное пространство. В результате сама пластина зарядится отрицательно, а водный слой вокруг пластины приобретет положительный заряд (рис.2).

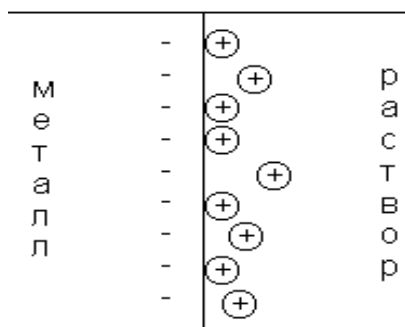


Рис. 2. Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор

Возникающее вследствие этого электростатическое притяжение между ионами, перешедшими в раствор, и противоположно заряженной пластиной металла препятствует дальнейшему течению этого процесса, и в системе установится равновесие. Возникает некоторая разность потенциалов между металлом и окружающей водной средой. В соответствии с неордина-

ковой способностью различных металлов к выделению ионов в окружающую среду и неодинаковой способностью их к гидратации, это равновесие приводит к различной разности потенциалов и соответственно различной концентрации ионов в растворе.

Таким образом, происходит образование двух ионных слоев, заряженных противоположно – отрицательный заряд на пластине металла и положительный вблизи от поверхности пластины. Все вместе носит название двойного электрического слоя, существование которого обуславливает скачок потенциала на границе раздела твердая фаза – раствор.

#### 4.6. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, U – образной трубкой – солевым мостиком, содержащим раствор какого-либо электролита (рис.3).

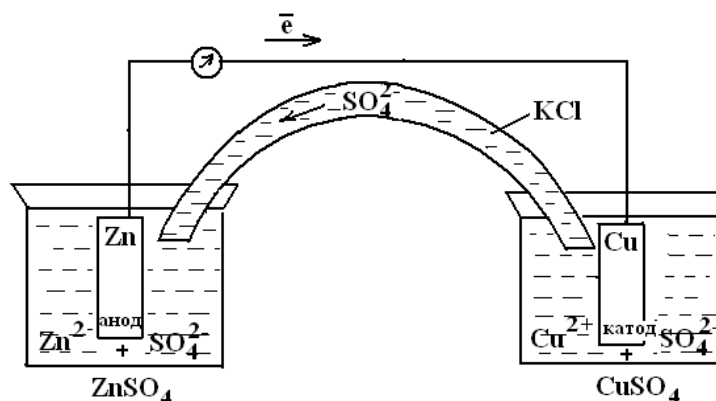


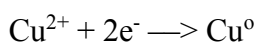
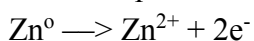
Рис. 3. Гальванический элемент Даниэля - Якоби

Для гальванического элемента принята следующая форма записи:

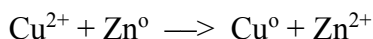


где вертикальная линия  $\mid$  обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия  $\parallel$  - солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризующееся потенциалом ДЭС. Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется **анодом**, электрод, на котором идет процесс восстановления – **катодом**. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами.

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть *электродвижущая сила* (ЭДС) гальванического элемента.

#### 4.7. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента  $E$  удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода.

*Электродным потенциалом электрода* называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода, электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом.

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается *уравнением Нернста*:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (116)$$

где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$z$  – число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции;

$F$  – число Фарадея;

$a_{\text{Ox}}$  – активность окисленной формы вещества;

$a_{\text{Red}}$  – активность восстановленной формы вещества.

Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина  $\varphi^0$  есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

#### 4.8. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы.

К *электродам первого рода* относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла.

**Электроды второго рода** являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом.

**Газовые электроды** - к ним относятся водородный, кислородный и др. Металлом электрода чаще всего является платина, которая выполняет роль адсорбента газа и катализатора электродной реакции.

**Окислительно-восстановительные электроды** - представляют собой инертные проводники, погруженные в окислительно-восстановительную среду.

Для измерения электродных потенциалов используют метод сравнения со стандартным водородным электродом, однако, из-за конструктивной особенности водородного электрода его широкое применение затруднено. Поэтому применяют так называемые **электроды сравнения** – каломельный, хлорсеребряный и др., нормальные потенциалы которых известны и являются постоянными при определенных условиях.

#### 4.9. Примеры решения задач

##### Пример 1

Определить степень диссоциации ( $\alpha$ ) муравьиной кислоты, молярную электрическую проводимость ( $\lambda$ ) этого раствора и водородный показатель pH, если известно, что константа диссоциации ( $K_d$ ) составляет  $1,77 \cdot 10^{-4}$ , а концентрация равна  $0,005$  моль/дм<sup>3</sup>.

##### Решение:

Рассчитаем степень диссоциации, исходя из закона разбавления Оствальда:

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

$$1,77 \cdot 10^{-4} = \frac{0,005 \cdot \alpha^2}{1 - 0,005}$$

Составляем квадратное уравнение:

$$50\alpha^2 + 1,77\alpha - 1,77 = 0.$$

Находим дискриминанту:

$$D = b^2 - 4ac = 1,77^2 - 4 \cdot 50 \cdot (-1,77) = 357,13.$$

Определяем корни уравнения:

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{D}}{2a} = \frac{-1,77 + \sqrt{357,13}}{2 \cdot 50} = 0,1713;$$

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{D}}{2a} = \frac{-1,77 - \sqrt{357,13}}{2 \cdot 50} = -0,2067.$$

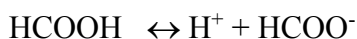
Корень  $x_2$  не имеет смысла.

Таким образом, степень диссоциации  $\alpha = 0,1713$ .

Определим молярную электрическую проводимость, исходя из

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

Муравьиная кислота диссоциирует по уравнению:



Следовательно, согласно закону независимости движения ионов:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{НСОО}^-}$$

Значения  $\lambda_{0,H^+}$  и  $\lambda_{0,HCOO^-}$  даны в таблице № п.2 приложения, воспользуемся ими:

$$\lambda_{0,HCOOH} = 35 + 5,46 = 40,46 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$$

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0 = 0,1713 \cdot 40,46 = 6,93 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$$

Рассчитаем водородный показатель среды:

$$pH = -\lg C_{H^+};$$

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = 0,1713 \cdot 0,005 = 8,57 \cdot 10^{-4};$$

$$pH = -\lg (8,57 \cdot 10^{-4}) = 3,07.$$

### Пример 2

Удельная электрическая проводимость ( $\chi$ ) раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  концентрация 0,0109 моль/дм<sup>3</sup> равна  $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Вычислить степень диссоциации, водородный показатель и константу диссоциации.

**Решение:**

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой по уравнению:

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

Отсюда: 
$$\lambda = \frac{1,22 \cdot 10^{-2}}{0,0109} = 1,119 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

Рассчитаем степень диссоциации по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0},$$

предварительно определив  $\lambda_0$ , воспользовавшись законом независимости движения ионов:

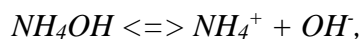
$$\lambda_0 = \lambda_{O_2NH_4^+} + \lambda_{O_2OH^-}$$

Значения  $\lambda_{0,H^+}$  и  $\lambda_{0,HCOO^-}$  даны в таблице № п.2 приложения, воспользуемся ими:

$$\lambda_0 = 7,37 + 19,92 = 27,29 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1,119}{27,29} = 0,04.$$

Рассчитаем водородный показатель pH. Гидроксид аммония диссоциирует по уравнению:



следовательно необходимо сначала определить гидроксильный показатель.

$$C_{OH} = \alpha \cdot C = 0,04 \cdot 0,0109 = 0,000436 \text{ моль/л},$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 0,000436 = 3,36.$$

Зная, что  $pH + pOH = 14$ , найдем pH:

$$pH = 14 - 3,36 = 10,64.$$

В соответствии с законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Следовательно,

$$K_D = \frac{0,0109 \cdot (0,04)^2}{1 - 0,04} = 1,82 \cdot 10^{-5}.$$

### Пример 3

Привести условную запись гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных электродов: Pt|Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Pt|Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>. Рассчитать его ЭДС при T=298K, если активности ионов в растворах равны α(Fe<sup>3+</sup>)=0,01; α(Fe<sup>2+</sup>)=0,1; α(Sn<sup>4+</sup>)=0,2; α(Sn<sup>2+</sup>)=0,02. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе при его работе и рассчитать константу равновесия (K<sub>a</sub>).

#### Решение:

В первую очередь необходимо рассчитать потенциалы отдельных электродов по уравнению Нернста, которое при T=298 K имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}$$

где φ<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал, его значение дано в таблице № п.3 приложения, здесь же приведено уравнение электродной реакции;

Z – число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции.

Для Pt|Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> электродная реакция: Fe<sup>3+</sup> + e ↔ Fe<sup>2+</sup>

$$\alpha_{ox} = \alpha(\text{Fe}^{3+}) = 0,01; \quad \alpha_{red} = \alpha(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,712 \text{ В}$$

Для Pt|Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup> электродная реакция: Sn<sup>4+</sup> + 2e ↔ Sn<sup>2+</sup>

$$\alpha_{ox} = \alpha(\text{Sn}^{4+}) = 0,2; \quad \alpha_{red} = \alpha(\text{Sn}^{2+}) = 0,02$$

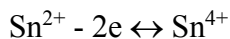
$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2}{0,02} = 0,179 \text{ В}$$

Электродвижущая сила гальванического элемента (E) всегда положительная величина (E>0), поэтому она рассчитывается по формуле:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

где φ<sub>+</sub> – потенциал менее отрицательного (или более положительного) электрода, на нем протекает процесс присоединения электродов и уравнение электродной реакции записывается также, как оно дано в справочнике. В нашем примере φ<sub>+</sub> = φ<sub>Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup></sub> = 0,712 В

φ<sub>-</sub> – потенциал более отрицательного электрода, на нем протекает процесс отдачи электронов, уравнение электродной реакции записывается не так оно приведено в справочнике, а наоборот:



$$\varphi_- = \varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = 0,179 \text{ В}$$

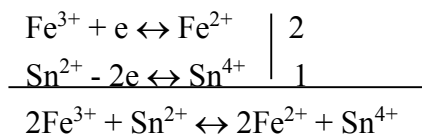
Таким образом, электродвижущая сила данного гальванического элемента равна:

$$E = 0,712 - 0,179 = 0,533 \text{ В}.$$

Условная запись гальванического элемента осуществляется в соответствии с правилами, рекомендуемыми конвенцией ЮПАК (Стокгольм, 1953 г): сначала указывается материал более отрицательного (или менее положительного) электрода, затем примыкающий к нему раствор, затем раствор второго электрода и, наконец, материал второго электрода. Материал электрода от раствора отделяется одной вертикальной чертой, растворы друг от друга двумя вертикальными чертами, если диффузионный потенциал полностью устранен.

Следовательно, Pt|Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>|| Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> |Pt.

Уравнение реакции, протекающей при работе этого элемента, складывается как сумма уравнений электродных реакций. При уравнивании реакции помните, что число отданных на одном электроде электронов должно равняться числу принятых на другом. Таким образом,



Рассчитать  $K_a$  можно из формулы:

$$K_a = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot \alpha_{\text{Sn}^{4+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot \alpha_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{0,1^2 \cdot 0,2}{0,01^2 \cdot 0,02} = 1000.$$

#### 4.10. Контрольные задания для самостоятельной работы

##### Задание 1

По данным, приведенным в таблице 1 для водных растворов слабых электролитов рассчитать величины, указанные в последнем столбце таблицы 1.

Таблица 1

№ варианта	Вещество А	С, моль/дм <sup>3</sup>	$\chi$ , См·м <sup>-1</sup>	Вычислить
1	Гидроксид аммония, NH <sub>4</sub> OH	0,020	0,036	Степень диссоциации $\alpha$ , константу диссоциации $K_{\text{дис}}$ , водородный показатель – рН среды.
2	Уксусная к-та, CH <sub>3</sub> COOH	0,025	0,026	
3	Пропионовая к-та, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,035	0,026	
4	Синильная кислота, HCN	0,030	0,020	
5	Муравьиная кислота, HCOOH	0,015	0,066	
6	Плавиковая кислота, HF	0,025	0,167	
7	Триметиламин, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHOH	0,090	0,059	
8	Диметиламин (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OH	0,045	0,130	
9	Метиламин CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> OH	0,025	0,084	
10	Иодная к-та, HIO <sub>4</sub>	0,020	0,542	
11	Хлористая кислота, HClO <sub>2</sub>	0,030	0,542	
12	Хлоруксусная к-та, CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,040	0,267	
№ варианта	Вещество А	С, моль/дм <sup>3</sup>	Кд	Вычислить
14	Метиламин, CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> OH	0,025	4,24·10 <sup>-4</sup>	Степень диссоциации $\alpha$ , молярную электрическую проводимость $\lambda$ , водородный показатель – рН среды.
15	Диметиламин, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> OH	0,030	6,0·10 <sup>-4</sup>	
16	Триметиламин, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHOH	0,040	6,31·10 <sup>-5</sup>	
17	Гидроксид аммония, NH <sub>4</sub> OH	0,015	1,77·10 <sup>-5</sup>	
18	Фторуксусная к-та, CH <sub>2</sub> FCOOH	0,006	2,61·10 <sup>-3</sup>	
19	Изомасляная к-та(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	0,030	1,42·10 <sup>-5</sup>	
20	Бензойная к-та, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0,02	6,14·10 <sup>-5</sup>	
21	Хлоруксусная к-та, CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,004	1,36·10 <sup>-3</sup>	
22	Уксусная кислота, CH <sub>3</sub> COOH	0,008	1,76·10 <sup>-5</sup>	
23	Пропионовая к-та, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0,005	1,34·10 <sup>-5</sup>	
24	Масляная к-та, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0,025	1,51·10 <sup>-5</sup>	
25	Муравьиная кислота, HCOOH	0,002	1,77·10 <sup>-4</sup>	

Данные о подвижности ионов приведены в таблице п.2 приложения.

##### Задание 2

Для гальванического элемента, составленного из электродов Pt|А,В и Pt|С,Д, при активностях ионов  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $\alpha_C$ ,  $\alpha_D$ , приведенных в таблице 2 и таблице п.3, при T=298 К. Необходимо:

1. Вычислить электродные потенциалы по уравнению Нернста.
2. Привести условную запись гальванического элемента, составленного из указанных электродов.
3. Вычислить ЭДС – E этого элемента.
4. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе при его работе.
5. Вычислить константу равновесия  $K_a$  этой реакции.

Таблица 2

№ варианта	A	B	C	Д	$\alpha_A$	$\alpha_B$	$\alpha_C$	$\alpha_D$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Tl <sup>2+</sup>	0.01	0.001	0.001	0.01
2	Pu <sup>4+</sup>	Pu <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
3	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.01	0.001	0.001	0.01
4	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	U <sup>4+</sup>	U <sup>3+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
5	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	V <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>	0.01	0.001	0.001	0.01
6	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0.1	0.001	0.001	0.1
7	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
8	Tl <sup>3+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
9	Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
10	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
11	V <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>	Pu <sup>4+</sup>	Pu <sup>3+</sup>	0.01	0.001	0.001	0.01
12	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1
13	U <sup>4+</sup>	U <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
14	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Pu <sup>4+</sup>	Pu <sup>3+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
15	V <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>	Te <sup>3+</sup>	Te <sup>+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
16	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
17	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
18	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Tl <sup>2+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
19	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	U <sup>4+</sup>	U <sup>3+</sup>	0.001	0.001	0.001	0.001
20	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
21	Pu <sup>4+</sup>	Pu <sup>3+</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
22	Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
23	U <sup>4+</sup>	U <sup>3+</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1
24	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	0.01	0.001	0.001	0.01
25	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	0.1	0.01	0.01	0.1

## 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

К *поверхностным явлениям* относят те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхностях раздела фаз.

Причиной поверхностных явлений служит отличие свойств молекул в поверхностных слоях жидкостей и твердых тел от свойств молекул в глубине объема фазы, которое обусловлено определенной ориентацией молекул в поверхностных слоях и наличием у них избытка поверхностной энергии

### 5.1. Поверхностное натяжение

Поверхностный слой молекул обладает избытком энергии Гиббса в сравнении с молекулами объемной фазы, обусловленным нескомпенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя.

Рассмотрим действие молекулярных сил на молекулу в глубине и на поверхности жидкости на примере двухфазной системы жидкость – воздух (рис. 4):

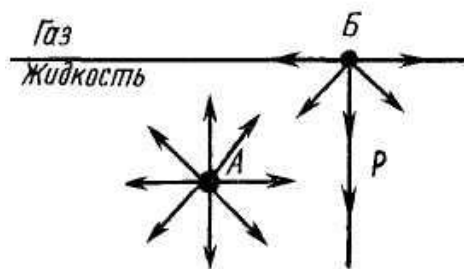


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия внутри жидкой фазы и на границе раздела с газом (стрелками показано направление силы притяжения отдельных молекул)

Для молекул, находящихся внутри фазы, равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю, а для поверхностных молекул она направлена перпендикулярно поверхности внутрь фазы. Это обусловлено тем, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела слабее, так как плотность газа значительно ниже плотности жидкости. Вследствие этого молекулы поверхностного слоя будут втягиваться в глубину жидкой фазы, при этом можно говорить, что система обладает избыточной поверхностной энергией и стремится к уменьшению площади межфазной поверхности.

Силу, действующую на единицу длины контура поверхности раздела и направленную по касательной к поверхности, называют **поверхностным натяжением**.

Следовательно, для выведения молекул на поверхность необходимо преодолеть эту силу, т.е. совершить работу и сообщить молекулам определенную энергию. И если площадь поверхности увеличивается на величину  $\delta S$ , то и величина поверхностной энергии также возрастает на величину  $\delta G$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i} \quad (117)$$

Величина  $\sigma$  называется **поверхностным натяжением** и представляет собой частную производную от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  и постоянных числах молей компонентов.

Таким образом, поверхностное натяжение – это удельная поверхностная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение зависит от температуры, природы граничащих сред и концентрации растворенных веществ.

## 5.2. Адсорбция

Снижение избыточной поверхностной энергии может происходить как за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз, так и за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются **поверхностно-активными** (ПАВ). К ним относятся спирты, жирные кислоты и их соли, амины и др.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются **поверхностно-инактивными** (ПИВ). Примером могут служить сильные электролиты, соли, щелочи, кислоты.

Изменение поверхностного натяжения в растворах происходит за счет адсорбции.

**Адсорбцией** называют самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

При этом вещество, на поверхности которого происходит адсорбция называют **адсорбентом**, а адсорбирующееся вещество – **адсорбтивом** или **адсорбатом**.

В зависимости от природы сил, вызывающих адсорбцию, различают хемосорбцию и физическую адсорбцию.

**Хемосорбция** представляет собой двумерную химическую реакцию, не выходящую за пределы поверхностного слоя. Продукты хемосорбции образуют поверхностную пленку, препятствующую дальнейшему протеканию реакции.

**Физическая адсорбция** обусловлена действием сил Ван –дер-Ваальса и водородными связями. Она характеризуется обратимостью и экзотермичностью.

Для количественной характеристики адсорбции используют две величины.

**Абсолютная адсорбция (A)** - это количество вещества (в молях) в поверхностном слое толщиной h, в расчете на единицу поверхности:

$$A = \frac{n_{\Pi}}{S_{\Pi}} = \frac{n_{\Pi}h}{V_{\Pi}} = c_{\Pi}h, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] \quad (118)$$

где  $S_{\Pi}$  – площадь поверхностного слоя;

$V_{\Pi}$  – объем поверхностного слоя;

$c_{\Pi}$  – молярная концентрация в этом слое рассматриваемого вещества.

**Избыточная адсорбция (Г)** – это избыток вещества в поверхностном слое, по сравнению с таким же по толщине слоем в объемной фазе:

$$\Gamma = \frac{\Delta n_{\Pi}}{S_{\Pi}} = \frac{\Delta n_{\Pi}h}{V_{\Pi}} = (c_{\Pi} - c_{\Phi})h = A - c_{\Phi}h, \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] \quad (119)$$

где  $c_{\Phi}$  – концентрация вещества в объемной фазе.

В зависимости от контактирующих фаз, различают: адсорбцию на жидкой поверхности, т.е. на границах типа ж – г и ж – ж и адсорбцию растворенных (в жидкости или газовой среде) веществ на твердой поверхности, т.е. на границах типа г – т и ж – т.

### 5.3. Адсорбция на жидкой поверхности

Изотерма адсорбции для жидких поверхностей раздела, т.е. для систем ж – г и ж – ж, как правило имеет вид (рис. 5):

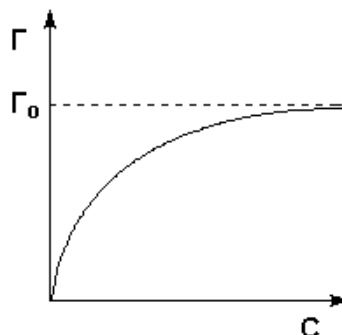


Рис. 5. Изотерма адсорбции

Наибольшее и постоянное значение адсорбции  $\Gamma$  или  $A$ , при котором достигается насыщение адсорбционного слоя и адсорбция уже не зависит от концентрации, называют предельной адсорбцией  $\Gamma_{\text{пр}}$  ( $A_{\text{пр}}$ ).

Простых и доступных методов прямого определения адсорбции на подвижных границах раздела пока не существует. Однако, на поверхностях раздела ж – г и ж – ж может быть измерено поверхностное натяжение.

В 1878 г. Гиббс установил зависимость между поверхностным избытком растворенного вещества (избыточной адсорбции)  $\Gamma$  и изменением поверхностного натяжения:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (120)$$

где  $c$  – концентрация адсорбата при установлении адсорбционного равновесия.

Уравнение Гиббса позволяет определить величину поверхностного избытка по уменьшению величины  $\sigma$ , вызванному изменением концентрации раствора.

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса с точки зрения термодинамики универсально и применимо к границам раздела любых фаз. Однако, область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, у которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т.е. системами ж – г и ж – ж.

Согласно данному уравнению, направление процесса адсорбции определяется знаком производной  $d\sigma/dc$ . Отрицательная величина которой соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma > 0$ ); положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора ( $\Gamma < 0$ ). Данную зависимость знака адсорбции от знака  $d\sigma/dc$  называют **правилом Гиббса**.

Величину  $g = -d\sigma/dc$ , служащую количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называют **поверхностной активностью** растворенного вещества.

Физический смысл поверхностной активности заключается в том, что она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на величину гиббсовской адсорбции.

Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации  $c_1$  определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке  $c = c_1$ ; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} = tg\alpha, \left[ \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}; \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right] \quad (121)$$

Для сравнения различных ПАВ по величине поверхностной активности, ее определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае её величина, обозначаемая  $g_0$ , зависит только от природы ПАВ и растворителя.

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ следующую закономерность, получившую название **правило Дюкло – Траубе**:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$  увеличивает поверхностную активность в 3 – 3.5 раза:

Таким образом, для двух соседних гомологов можно записать

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 - 3.5 \quad (122)$$

Величину  $\beta$  называют **коэффициентом Траубе**.

Данное правило для растворимых ПАВ выполняется в широком диапазоне концентраций.

Поверхностная активность зависит главным образом от химической структуры веществ: природы полярной и строения неполярной частей молекул ПАВ.

Расположение молекул ПАВ в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При насыщении адсорбционного слоя на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис.6):

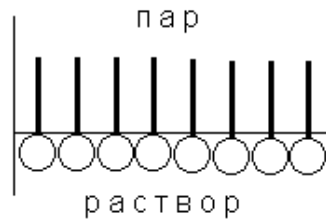


Рис.6. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции  $\Gamma$ , при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

#### 5.4. Адсорбция на твердых адсорбентах

**Твердые адсорбенты** – это природные и искусственные материалы с большой наружной или внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция из граничащих с ней газов или растворов.

Непористые адсорбенты (порошкообразные вещества) обладают наружной поверхностью. Для пористых адсорбентов (активные угли, силикагели, алюмогели и т.п.) характерна внутренняя поверхность.

Для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов кривая изотермы адсорбции имеет вид параболы (рис. 7).

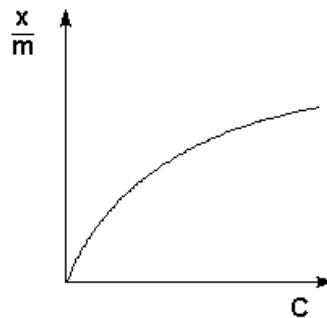


Рис. 7. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

Ход такой кривой для средних давлений или концентраций можно выразить эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$A = \Gamma = \frac{x}{m} = Kp^{1/n} \quad \text{или} \quad A = \Gamma = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} \quad (123)$$

где  $K$  и  $1/n$  — константы;

$p$  и  $c$  — равновесные давление и концентрация адсорбата.

Константа  $K$  зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. Константа  $K$  представляет собой величину адсорбции при давлении или концентрации, равных единице.

Константа  $1/n$  — адсорбционный показатель; ее значения обычно лежат в пределах  $0,1$  —  $1$  и зависят от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа  $K$  уменьшается, а  $1/n$  увеличивается.

Для определения  $K$  и  $1/n$  логарифмируют уравнение Фрейндлиха, переводя его тем самым в линейную форму:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c \quad (124)$$

В координатах  $\lg(x/m)$  —  $\lg c$  изотерма имеет вид прямой (рис. 8):

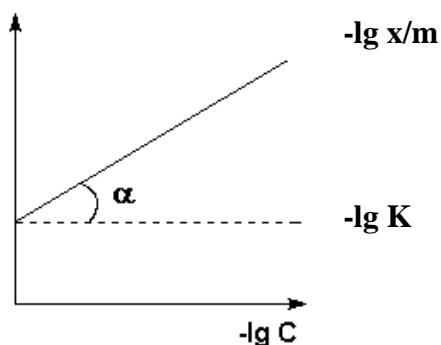


Рис. 8. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах

Линейная изотерма Фрейндлиха позволяет определить графически константы уравнения  $K$  и  $1/n$ . Отрезок оси ординат, отсекаемый прямой, равен  $\lg K$ . По наклону прямой можно вычислить константу  $1/n$ , которая равна тангенсу угла  $\alpha$ .

Подставив найденные константы  $K$  и  $1/n$  вычисляют по уравнению (123) величину адсорбции для заданной области концентраций. Если полученные точки хорошо укладываются на прямую (рис. 8), то можно сделать вывод о применимости уравнения Фрейндлиха к данному виду адсорбции в изучаемой области концентраций.

Уравнение Фрейндлиха предпочтительней тогда, когда процесс не ограничивается образованием мономолекулярного слоя – в частности, при объемном заполнении пор. В тех случаях, когда достигается предел адсорбции, оно неприменимо. Наиболее близкое совпадение экспериментальных и расчетных данных имеет место лишь при средних давлениях или концентрациях адсорбата

## 5.5. Теории адсорбции

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется; рассмотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело – раствор.

### 5.5.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Первой теорией, позволяющей получить изотерму адсорбции, которая предсказывает концентрационную зависимость адсорбции, является теория мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра (1915 г.).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для широкого интервала концентраций и для границ раздела как подвижных (ж – г, ж – ж), так и твердых (т – г, т – ж).

Данная теория основывается на следующих положениях:

- 1) Адсорбция является *локализованной* и вызывается силами межмолекулярного взаимодействия.
- 2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на **активных центрах**, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей.
- 3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

5) Силы взаимодействия между адсорбированными молекулами отсутствуют.

Основываясь на этих положениях, Ленгмюр вывел уравнение изотермы адсорбции:

$$A = A_{np} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{или} \quad A = A_{np} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (125)$$

где  $K$  – константа равновесия адсорбции, выраженная через отношение констант скоростей десорбции и адсорбции;

$A_{np}$  - предельная адсорбция (или предельная емкость адсорбента).

На величину  $K$  влияет природа адсорбента и адсорбата и температура. Величина  $K$  тем больше, чем сильнее выражено сродство адсорбата к адсорбенту. С повышением температуры усиливается процесс десорбции, т.к. возрастает кинетическая энергия молекул адсорбата и константа  $K$  уменьшается.

Величина  $A_{np}$  зависит от числа адсорбционных центров на единице поверхности или массы адсорбента и размеров молекул адсорбата. Чем крупнее молекула адсорбата, тем больше площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое, и тем меньше величина  $A_{np}$ . Ее выражают числом молей адсорбата на единицу площади (моль/м<sup>2</sup>) или единицу массы адсорбента (моль/кг).

В отличие от уравнения Фрейндлиха, параметры уравнения Ленгмюра имеют четко определенный физический смысл. Для нахождения параметров  $K$  и  $A_{np}$  используют линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{np}} + \frac{1}{A_{np}K} \cdot \frac{1}{c} \quad (126)$$

При этом  $1/A_{np}$  отвечает отрезку, отсекаемому на оси ординат, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $1/(A_{np}K)$ . Зная величину  $A_{np}$ , можно вычислить площадь, приходящуюся на одну молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое:

$$s_0 = \frac{1}{A_{np} N_a} \quad (127)$$

где  $N_a$  – число Авогадро.

Если известны величины  $A_{np}$  и  $s_0$ , то можно рассчитать удельную поверхность  $s_{уд}$  – важную характеристику твердого адсорбента:

$$s_{уд} = A_{np} s_0 N_a. \quad (128)$$

Уравнение Ленгмюра является наиболее полным и общим для мономолекулярной адсорбции.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

### 5.5.2. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются т.н. S-образные изотермы адсорбции (рис. 9), форма которых свидетельствует о том, что после образования мономолекулярного слоя адсорбата адсорбция не прекращается, а продолжается дальше.

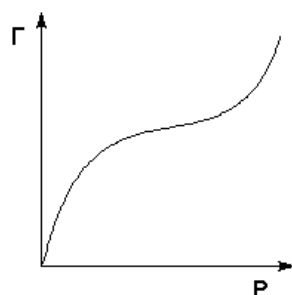


Рис. 9. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Для объяснения этого явления Поляни (1915) предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую также потенциальной, основанную на следующих основных положениях:

1. Адсорбция вызвана чисто *физическими силами*.
2. Поверхность адсорбента *однородна*, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата, и поэтому около поверхности адсорбента образуется некоторый *адсорбционный объём*, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.
5. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна *полимолекулярная* адсорбция.
6. Адсорбционные силы *не зависят от температуры* и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объём не меняется.

Как и всякое силовое поле, адсорбционное поле можно представить в виде эквипотенциальных поверхностей, т.е. поверхностей с одним и тем же адсорбционным потенциалом (на рис. пунктирные линии). Под адсорбционным потенциалом  $\Theta$  понимается работа, совершаемая против адсорбционных сил при перемещении 1 моль адсорбата (пара, газа) из данной точки поля в газовую фазу (рис. 10).

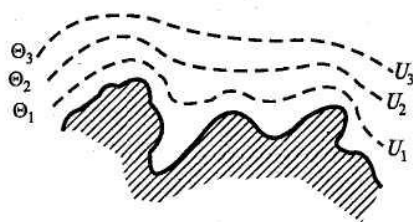


Рис. 10. Схема адсорбционного объема по представлениям полимолекулярной адсорбции Поляни

Теория Поляни позволяет рассчитать изотермы адсорбции различных паров на одном и том же адсорбенте по характеристической кривой, полученной для одного адсорбата.

### 5.5.3. Теория БЭТ

Каждая из теорий – мономолекулярная Ленгмюра и полимолекулярная Поляни – имеет свои преимущества и недостатки.

Одной из наиболее удачных попыток обобщить эти две теории и создать на их основе единую теорию является так называемая теория БЭТ (теория Брунауэра – Эммета – Теллера, 1935-1940 гг.).

Основные положения теории БЭТ:

- 1) На поверхности адсорбента имеется определенное число активных центров, способных удерживать молекулы адсорбата.
- 2) Взаимодействием адсорбированных молекул в первом и последующих слоях пренебрегают.
- 3) Каждая молекула первого слоя может стать активным центром для адсорбции и образования второго и последующих слоев (рис. 11).
- 4) предполагается, что во втором и последующих слоях все молекулы имеют такую же сумму статистических состояний, как жидкости.

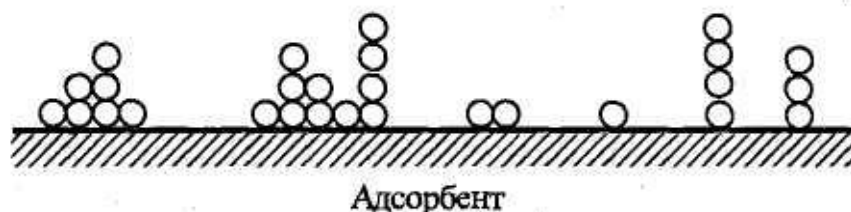


Рис.11. Схема полимолекулярной адсорбции, принятой по теории БЭТ

Авторы данной теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов и теплоты адсорбции.

### 5.6. Смачивание. Растекание. Когезия. Адгезия

К поверхностным явлениям, снижающим поверхностное натяжение, кроме адсорбции относят адгезию, смачивание и растекание.

В гетерогенных системах различают два типа межмолекулярного взаимодействия: внутрифазное и межфазное.

Притяжение (сцепление) атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией*. Именно она определяет возможность существования веществ в конденсированном состоянии.

Понятия адгезии, смачивания и растекания относятся к межфазным взаимодействиям.

*Адгезия* – взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы. Адгезия (прилипание) обеспечивается физическими или химическими межмолекулярными силами.

*Смачивание* – это разновидность адгезии, относящаяся к взаимодействию типа Ж – Т.

По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания:

- 1) *иммерсионное смачивание*, имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость. В этом случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело;
- 2) *контактное смачивание*, протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).

Количественной мерой процесса смачивания может служить краевой угол смачивания  $\theta$ , который определяется как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз, отсчитываемый в сторону жидкой фазы.

*Растекание* (или смешивание) – тоже разновидность адгезии, но при взаимодействии типа Ж – Ж.

### 5.7. Примеры решения задач

#### Пример 1

Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на активированном угле при 220 К. Определите постоянные уравнения Ленгмюра ( $A_{пр}$  и  $K$ ).

Равновесное давление, $P \cdot 10^{-2}$ , Па	18,7	61,0	180,0	330,0	700,0
Адсорбция, $A \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	5	14	33	50	41

**Решение:**

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{np} \frac{KP}{1 + KP}$$

где  $A_{np}$  - предельная адсорбция при толщине адсорбционного слоя в 1 молекулу адсорбата (мономолекулярный слой);

$K$  – постоянная для данного адсорбата.

Для того, чтобы найти постоянные в этом уравнении ( $A_{np}$  и  $K$ ), необходимо его привести к линейной форме. В линейной форме уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{np}} + \frac{1}{A_{np} \cdot K} \cdot \frac{1}{P}$$

Рассчитаем значения  $1/P$  и  $1/A$ :

$1/P \cdot 10^4$ , Па <sup>-1</sup>	5,53	1,64	0,51	0,30	0,14
$1/A \cdot 10^{-2}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,00	0,71	0,30	0,20	0,17

По этим данным строим график в координатах  $1/A - 1/P$  (рис.12).

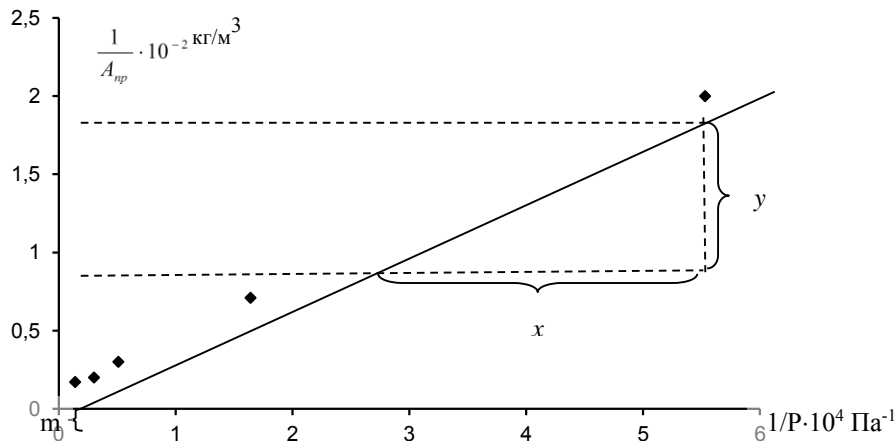


Рис.12. Изотерма адсорбции азота на активированном угле

Из графика находим:  $m = 1/A_{np} = 0,1 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup>

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{np} \cdot K}$$

При этом следует помнить, что для нахождения  $\operatorname{tg} \alpha$  надо брать отношение противолежащего катета ( $y$ ) к прилежащему ( $x$ ) не в см, а с учетом реального масштаба величин, откладываемых по осям координат.

Так  $y = 2,0 \cdot 10^2 - 1,0 \cdot 10^2 = 1,0 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup>, а

$x = 5,35 \cdot 10^{-4} - 2,50 \cdot 10^{-4} = 2,85 \cdot 10^{-4}$  Па<sup>-1</sup>

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{np} \cdot K} = \frac{y}{x} = \frac{1,0 \cdot 10^2}{2,85 \cdot 10^{-4}} = 35,0 \cdot 10^4, \text{ тогда}$$

$$A_{np} = \frac{1}{m} = 0,1 \text{ , мЗ/кг} ; \quad K = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha \cdot A_{np}} = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$$

### Пример 2

Определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие экспериментальные данные адсорбции  $\text{CO}_2$  на активированном угле при  $T=231\text{K}$ .

Равновесное давление $P \cdot 10^{-2}$ , Па	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0	452,0
Адсорбция $A \cdot 10^3$ , кг/кг	32,3	66,7	96,2	117,2	145,0	177,0

**Решение:**

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = K P^{1/n}$$

Чтобы найти константы  $K$  и  $1/n$  этого уравнения, необходимо привести его к линейной форме. Так как исходное уравнение степенное, то для приведения к линейной форме его нужно прологарифмировать:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg P$$

Рассчитаем значения  $\lg A$  и  $\lg P$ . (Надо помнить, что если дано  $P \cdot 10^{-2} = 44,8$  Па, то  $P = 44,8 / 10^{-2} = 44,8 \cdot 10^2$  Па,  $A \cdot 10^3 = 32,3$  кг/кг, то  $A = 32,3 / 10^3 = 32,3 \cdot 10^{-3}$  кг/кг).

$\lg P$	3.000	3.651	4.000	4.158	4.398	4.655
$\lg A$	-1.491	-1.176	-1.017	-0.932	-0.839	-0.752

По этим данным строим график в координатах  $\lg A - \lg P$  (рис.13).

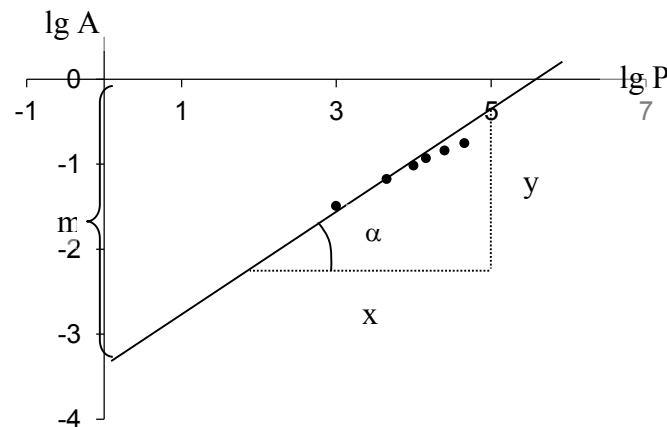


Рис. 13. Изотерма адсорбции  $\text{CO}_2$  на активированном угле

Из графика находим свободный член линейной функции -  $\lg K$ , который равен отрезку  $m$ , отсекаемому прямой на оси ординат

$$m = \lg K = -2,92$$

$$\text{Тогда } K = 10^{-2,92} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг Па.}$$

Угловой коэффициент линейной функции  $1/n$  равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/n = y/x = 0,47$$

(см. также пример 1)

Таким образом, уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot P^{0,47}$$

Используя его, можно рассчитать величину адсорбции  $\text{CO}_2$  на активированном угле при температуре 231 К во всем интервале давлений, для которого выполняется уравнение Фрейндлиха.

### 5.8. Контрольные задания для самостоятельной работы

#### Задание 1

а) По экспериментальным данным адсорбции адсорбтива А на адсорбенте В постройте изотерму адсорбции при температуре Т, К. Графическим путем определите константы уравнения Ленгмюра ( $A_{\text{пр}}$  и К).

№ варианта	А	В	Т, К	Экспериментальные данные						
					1	2	4	7	10	15
1	стеариновой кислоты	порошке стали	298	$C \cdot 10^5$ , моль/л						
				$A \cdot 10^3$ , кг/кг	0,79	0,86	1,00	1,17	1,30	1,47
2	паров бензо-ла	угле	298	$C \cdot 10^2$ , ммоль/л	0,25	1,16	2,32	4,64	8,76	17,5
				А, ммоль/г	0,25	1,05	1,88	2,93	3,67	4,20
3	паров бензо-ла	угле	298	С, ммоль/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
				А, ммоль/г	0,17	0,29	0,44	0,57	0,68	1,27
4	паров бензо-ла	угле	298	С, ммоль/л	0,2	0,5	1,5	2,0	3,0	6,0
				А, ммоль/г	0,29	0,68	1,71	2,20	2,86	3,66
5	$\text{CO}_2$	цеолите	298	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	1,0	5,0	10,0	30,0	75	100
				$A \cdot 10^3$ , кг/кг	35,0	86	112	152	174	178
6	паров воды	силикагеле	270	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	3,0	4,7	7,7	11,7	14,0	17,8
				$A \cdot 10^2$ , кг/кг	8,0	11,3	16,6	21,0	23,8	26,8
7	метана	саже	150	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	1,2	2,1	3,6	5,3	10,5	27,1
				$A \cdot 10^3$ , моль/кг	7,5	15	30	50	80	100
8	азота	угле	220	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,9	6,1	18,0	33,7	68,9	
				$A \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	5,1	14,3	23,6	32,7	40,8	
9	паров воды	силикагеле	298	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	3,0	4,7	7,7	11,7	14,0	17,8
				А, моль/кг	4,4	6,3	9,2	11,7	13,2	14,9
10	бензо-ла	саже	273	Р, Па	1,0	1,3	1,7	2,5	6,7	
				$A \cdot 10^2$ , моль/кг	1,6	1,9	2,6	3,5	7,6	
11	азота	угле	200	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,9	6,1	18,0	33,7	68,9	
				А, моль/кг	0,2	0,6	1,1	1,5	1,8	
12	метана	саже	113	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	0,4	0,7	1,2	1,6	2,8	7,3

				$A \cdot 10^3$ , моль/кг	7,5	15	30	50	80	100
13	бензо-ла	саже	290	P, Па	1,0	1,3	1,7	2,5	6,7	
				$A \cdot 10^3$ , кг/кг	1,2	1,5	2,0	2,7	5,9	

б) по экспериментальным данным адсорбции адсорбтива А на адсорбенте В постройте изотерму адсорбции при температуре Т,К. Графическим путем определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха.

№ вариан-та	А	В	Т,К	Экспериментальные данные						
				P, Па	A, ммоль/кг	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	$A \cdot 10^2$ , кг/кг	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	$A \cdot 10^2$ , кг/кг	$P \cdot 10^{-3}$ , Па
14	метана	угле	120	P, Па	41,7	57,5	61,7	70,8	85,1	
				A, ммоль/кг	7,1	11,2	12,3	15,1	20,0	
15	азота	цеоли-те	471	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	2,0	2,8	3,1	4,2	5,3	
				$A \cdot 10^2$ , кг/кг	2,78	3,20	3,34	3,79	4,18	
16	азота	цеоли-те	471	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	5,9	6,4	7,6	8,1	9,7	
				$A \cdot 10^2$ , кг/кг	4,37	4,53	4,86	5,00	5,39	
17	азота	цеоли-те	471	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,2	2,1	3,4	3,8	4,0	
				$A \cdot 10^2$ , кг/кг	5,89	7,46	9,13	9,56	9,77	
18	паров воды	угле	293	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,13	1,47	3,16	2,82	3,55	
				A, моль/кг	5,2	10,0	25,1	41,7	72,4	
19	этана	цеоли-те	298	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	10,0	13,0	15,0	18,0	20,0	
				A, ммоль/кг	2,37	2,45	2,53	2,57	2,63	
20	этана	цеоли-те	298	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	11,2	15,8	25,1	39,8	44,7	
				A, ммоль/кг	1,70	1,79	1,91	2,04	2,09	
21	метана	саже	113	P, Па	70,5	115,7	158,3	223,9	263,0	
				A, ммоль/кг	15	30	50	80	100	
22	метана	саже	120	P, Па	45,7	50,1	53,7	63,1	72,4	
				A, ммоль/кг	7,9	9,1	10,0	12,6	15,8	
23	CO <sub>2</sub>	угле	293	$P \cdot 10^{-3}$ , Па	1,0	4,5	10,0	14,4	25,0	45,2
				$A \cdot 10^2$ , кг/кг	3,2	6,7	9,6	11,7	14,5	17,7
24	CO <sub>2</sub>	угле	544	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	2,0	5,0	10	15	20	
				$A \cdot 10^3$ , кг/кг	20,3	31,6	44	53,5	61,5	
25	CO	угле	315	P, мм.рт.ст	2,6	4,0	7,2	11,7	14,8	18,7
				A, см <sup>3</sup> /Г	16,2	19,4	25,7	31,7	37,6	43,4

## 6. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

**Дисперсные системы** - это гетерогенные системы, состоящие из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью между ними.

Одна из фаз находится в раздробленном состоянии (**дисперсная фаза**), другая представляет собой сплошную среду (**дисперсионная среда**).

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака:

- 1) гетерогенность или многофазность (качественный признак);
- 2) дисперсность (количественный признак) определяется размерами частиц в трех измерениях.

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макросистемами и молекулярными растворами. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной.

### 6.1. Классификации дисперсных систем

Классификацию дисперсных систем проводят на основе различных признаков, а именно: по размеру частиц, по структуре, по виду дисперсной фазы, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия дисперсной фазы между собой и со средой.

#### **Классификация по размеру частиц (дисперсности)**

Дисперсность  $D$  является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Математически **дисперсность** определяют как величину, обратную размеру частицы:

$$D = \frac{1}{a} [m^{-1}] \quad (129)$$

где  $a$  – размер частицы (диаметр или длина ребра).

По степени дисперсности системы подразделяют на:

- 1) грубодисперсные - системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет  $10^4 - 10^7$  м;
- 2) коллоидно-дисперсные - системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет  $10^{-7} - 10^{-9}$  м.

#### **Классификация по агрегатному состоянию фаз**

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Поэтому возможно существование восьми типов систем. Система «газ в газе» не входит в это число, так как является гомогенной молекулярной, в ней отсутствуют границы раздела.

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Примеры дисперсных систем
Газ	Газ	-	Не существует
Жидкость	-  -	ж/г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	-  -	т/г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	-  -	ж/ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
Твердое тело	-  -	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы (золи)
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель
Жидкость	-  -	ж/т	Жемчуг, капиллярные системы, гели
Твердое тело	-  -	т/т	Цветные стекла, минералы, сплавы

### ***Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой***

Под взаимодействием фаз дисперсных систем подразумевают процессы сольватации, т.е. образования сольватных оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы.

Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, называют **лиофильными**. Такие системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Примером таких систем являются дисперсии некоторых глин и поверхностно-активных веществ. Растворы высокомолекулярных веществ.

Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются **лиофобными**. В таких системах не происходит самопроизвольного диспергирования. К этому типу систем относят типичные коллоидные растворы – золи металлов, галогенидов, серебра, сульфида мышьяка и т.д.

### **6.2. Методы получения дисперсных систем**

Для получения дисперсных систем используют две группы методов: диспергационные и конденсационные.

**Диспергирование** – метод получения дисперсных систем путем измельчения или дробления конденсированного тела.

Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалывания вещества, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Механическое диспергирование осуществляют с помощью различных способов измельчения, в основу которых положены принципы раздавливания, раскалывания, истирания, удара и др.

При диспергировании под действием ультразвуковых волн в системе создаются быстро сменяющиеся сжатия и расширения, которые приводят к измельчению вещества.

Электрическое диспергирование основано на пропускании электрического тока через охлажденную дисперсионную среду между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить.

К физико-химическому методу диспергирования относят пептизацию – процесс расщепления коагулировавшего золь на первичные частицы. При этом свежий (рыхлый) осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами: раствором электролита, раствором поверхностно-активного вещества или растворителем.

**Конденсация** - метод получения дисперсных систем за счет объединения или агрегирования молекул или ионов вещества.

Конденсационный метод основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную степень дисперсности. Различают два метода конденсации – физический и химический.

При физическом методе получения золь возможны два пути:

1) получение коллоидного раствора при помощи конденсации паров: при понижении температуры пар становится пересыщенным и, конденсируясь, образует дисперсную фазу.

2) получение коллоидного раствора методом замены растворителя: раствор вещества понемногу прибавляют к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько мало растворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы.

Коллоидные растворы можно получать также и методом химической конденсации, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные реакции и др.

### 6.3. Строение мицелл лиофобных золей

Золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. **Мицелла** – это структурная единица лиофобных коллоидов. Основой мицеллы является электронейтральный **агрегат** нерастворимого вещества, состоящий, как правило, из нескольких сотен или тысяч атомов и имеющий кристаллическое строение. На поверхности агрегата адсорбируются **потенциалопределяющие ионы** (ПОИ). Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро** коллоидной частицы. Далее находится адсорбционный слой ионов, заряженных противоположно потенциалопределяющим ионам – плотный слой **противоионов**, частично нейтрализующих заряд ядра. Ядро коллоидной частицы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется **гранулой** или **коллоидной частицей**. Далее следует диффузный слой противоионов, имеющий размытое пространственное строение. Мицелла в целом электронейтральна. Когда говорят о заряде коллоидных частиц, то имеют в виду заряд гранулы. Тип противоионов и потенциалопределяющих ионов зависит от условий получения данного золя: от состава исходных растворов, от порядка сливания, от наличия стабилизаторов и др.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой и записать в виде формулы (рис. 14):

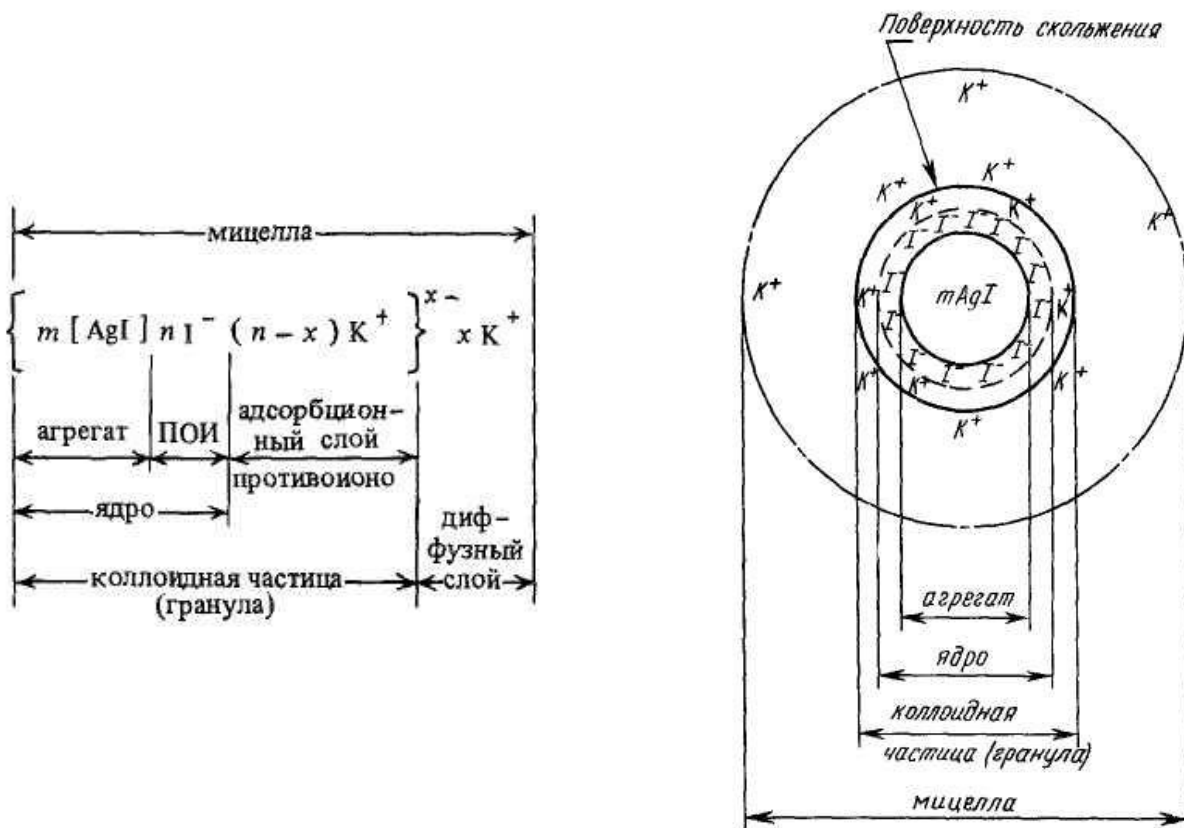


Рис. 14. Строение коллоидной мицеллы

В схеме  $m$  – это число молекул, входящих в состав агрегата;  $n$  – число потенциалопределяющих ионов;  $(n-x)$  – число противоионов, входящих в адсорбционный слой;  $x$  – число противоионов, образующих диффузный слой.

Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название *границы* (или поверхности) *скольжения*. Граница скольжения обозначает ту, геометрическую поверхность, по которой происходит разрыв мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды.

#### 6.4. Строение двойного электрического слоя

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов формируется двойной электрический слой (ДЭС).

Согласно современным представлениям ДЭС - это образующийся на границе двух фаз тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака (потенциалобразующих и противоионов).

ДЭС возникает либо в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака на твердой поверхности, либо в процессе диссоциации твердого вещества с поверхности. Независимо от механизма образования ДЭС непременным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое потенциалобразующих ионов. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго, компенсирующего, слоя из ионов противоположного знака.

Образование ДЭС приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы первого слоя (внутренней обкладки), фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней так называемый поверхностный или  $\phi$ -потенциал. Знак этого потенциала совпадает со знаком заряда потенциалопределяющих ионов. Величина  $\phi$ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц.

Второй потенциал, характеризующий ДЭС, называют электрокинетическим или  $\zeta$ -потенциалом. Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью.  $\zeta$ -потенциал является потенциалом поверхности скольжения. Следовательно  $\zeta$ -потенциал близок, хотя и не совсем идентичен по величине, потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев.

Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем и Перреном; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС  $\phi$  в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности  $r$  (рис. 15, а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную *ионную атмосферу*. Уменьшение электрического потенциала ДЭС  $\phi$  с увеличением расстояния  $r$  в этом случае происходит нелинейно (рис. 15, б).

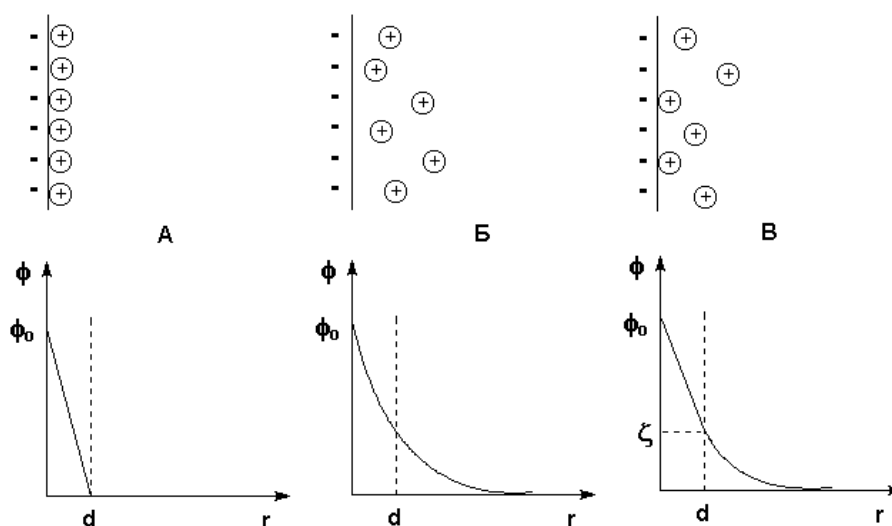


Рис. 15. Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС (рис.15, в) объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи).

### 6.5. Электрокинетические явления

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то происходит разрыв мицеллы по диффузному слою: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами будет перемещаться в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц пропорциональна  $\zeta$ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется *электрофорезом*.

Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться.

Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание. Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется *электроосмосом*. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название *электрокинетических явлений*.

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля  $E$  и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды  $\epsilon$  и обратно пропорциональны вязкости среды  $\eta$ . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе  $U$  связана с величиной  $\zeta$ -потенциала *уравнением Гельмгольца-Смолуховского* ( $K$  – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц  $K = 6$ ):

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\epsilon E} \quad (130)$$

Знание величины  $\zeta$ -потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора, поскольку изменение устойчивости, как правило, происходит симбатно с изменением электрокинетического потенциала.

### 6.6. 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.

С точки зрения устойчивости, имеет место резкое различие в поведении между двумя основными классами дисперсных систем: лиофильными и лиофобными.

Если лиофильные системы диспергируются самопроизвольно с уменьшением свободной энергии системы, то в случае лиофобных систем баланс внутренней энергии не компенсируется энтропийным фактором. Поэтому лиофобные системы термодинамически неустойчивы. Несмотря на это, многие лиофобные системы практически не изменяются в течение длительного времени, проявляя относительную устойчивость.

При этом устойчивость подразделяют на **седиментационную** (способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде) и **агрегативную** (способность системы сохранять на постоянном уровне степень дисперсности).

Основную роль в агрегативной устойчивости играют два фактора: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания, и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и механически препятствующий ее сближению с другими частицами.

Большинство дисперсных систем стремится уменьшить поверхностную энергию путем самопроизвольного укрупнения частиц.

Одним из таких путей является **коагуляция** – это процесс потери агрегативной устойчивости дисперсных систем, связанный с агрегацией частиц с образованием флоккул.

**Флокулы** – это образования агрегатов частиц дисперсной фазы, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

Различают две стадии коагуляции:

1 стадия – **скрытая коагуляция**. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия – **явная коагуляция**. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Коагуляция сопровождается резким изменением ряда свойств дисперсной системы, по которым определяют начало этого процесса. Характерными признаками коагуляции является резкое увеличение светорассеяния и выпадение осадка дисперсной фазы.

Коагуляцию вызывают как физические, так и химические воздействия. К физическим относят перемешивание, механическую вибрацию, воздействие ультразвука, электрического или магнитного поля, изменение температуры, различные виды излучения (ультрафиолетовое, рентгеновское, радиоактивное). Основным химическим воздействием, вызывающим коагуляцию коллоидных растворов, является растворение в дисперсионной среде электролитов.

Установлены определенные закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов:

1) Для начала коагуляции необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая **порогом коагуляции**  $C_k$ :

$$C_k = \frac{C_{эл} V_{эл} 10^3}{V_z + V_{эл}} \left[ \frac{\text{ммоль}}{\text{л}} \right] \quad (131)$$

где  $C_{эл}$  - концентрация электролита, моль/л;

$V_{эл}$  - объем раствора электролита, л;

$V_3$  - объем золя, л.

Иногда вместо порога коагуляции используют величину, называемую **коагулирующей способностью**  $V_k$  - это объем золя, который коагулирует под действием 1 моля электролита:

$$V_k = \frac{1}{C_k} \left[ \frac{л}{ммоль} \right] \quad (132)$$

Значит, чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита.

2) Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Этот ион называют **ионом-коагулянтом**.

3) Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона.

Количественно эта закономерность описывается эмпирическим **правилом Шульце – Гарди**:

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = 1 : \left( \frac{1}{2^6} \right) : \left( \frac{1}{3^6} \right) \text{ или } C_k = \alpha \left( \frac{1}{Z^6} \right) \quad (133)$$

где  $\alpha$  – постоянная для данной системы величина;

$Z$  – заряд иона-коагулянта; I II III

$C_k^I, C_k^{II}, C_k^{III}$  – порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона-коагулянта.

4) коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной **скорости коагуляции**, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени.

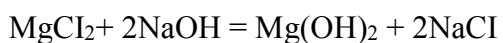
## 6.7. Примеры решения задач

### Задание 1

Напишите уравнение реакции и составьте формулу мицеллы золя, полученного при сливании 0,02 л 0,1 М раствора  $MgCl_2$  и 0,028 л 0,005 М раствора  $NaOH$ . Укажите, к какому электроду будут двигаться коллоидные частицы золя при электрофорезе.

### Решение:

При смешивании растворов  $MgCl_2$  и  $NaOH$  протекает реакция:



Вещества реагируют по закону эквивалентов: количество эквивалентов одного вещества ( $MgCl_2$ ) всегда взаимодействует с таким же количеством эквивалентов другого вещества ( $NaOH$ ), т.е.

$$n_{\text{ЭК}}(MgCl_2) = n_{\text{ЭК}}(NaOH), \text{ поскольку } C_{\text{ЭК}} = n_{\text{ЭК}}/V \Rightarrow n_{\text{ЭК}} = C_{\text{ЭК}} \cdot V, \text{ т.е.}$$

$$C_{\text{ЭК}}(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) = C_{\text{ЭК}}(NaOH) \cdot V(NaOH).$$

Рассчитываем количество каждого из веществ, участвующих в реакции, и по расчету определяем вещество, находящееся в избытке

$$\text{Необходимо } C_M \text{ перевести в } C_{\text{ЭК}}: C_{\text{ЭК}}(B) = C_M(B)/f_{\text{ЭК}}$$

$$C_{\text{ЭК}}(MgCl_2) = 0,1:1/2 = 0,2 \text{ моль/л}; C_{\text{ЭК}}(NaOH) = 0,005:1 = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Количество ( $n_{\text{ЭК}}$ )  $MgCl_2$  и  $NaOH$ , участвующих в реакции, определяем по формуле:

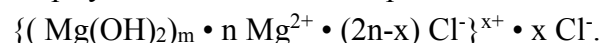
$$n_{\text{ЭК}} = C_{\text{ЭК}} \cdot V$$

$$n_{\text{ЭК}}(MgCl_2) = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ моль}; n_{\text{ЭК}}(NaOH) = 0,005 \cdot 0,028 = 0,00014 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{ЭК}}(MgCl_2) > n_{\text{ЭК}}(NaOH)$$

Из этого следует, что в избытке будет раствор  $MgCl_2$ . Агрегатом коллоидной частицы золя будет осадок  $Mg(OH)_2$ , на котором будут адсорбироваться потенциалопределяющие ионы  $Mg^{2+}$  и частица золя приобретет положительный заряд. Противоионами являются ионы  $Cl^-$ .

Формула мицеллы золя гидроксида магния имеет вид.



Поскольку коллоидная частица имеет положительный заряд, то при электрофорезе она будет перемещаться к отрицательному электроду, т.е. к катоду.

### Пример 2

Рассчитайте концентрации электролитов, вызвавших коагуляцию 10 мл золя хлорида серебра, если известно, что в первую колбу добавлено 2 мл  $NaNO_3$ , порог коагуляции при этом составил 0,167 моль/л, во вторую – 12 мл  $Ca(NO_3)_2$  с  $C_K = 0,005$  моль/л, в третью – 7 мл  $Al(NO_3)_3$  с  $C_K = 0,0004$  моль/л.

### Решение:

Все сильные электролиты, добавленные в достаточном количестве, вызывают коагуляцию золя. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция золя, называется порогом коагуляции ( $C_K$ ) и определяется по формуле:

$$C_K = \frac{C_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_3 + V_{\text{эл}}} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right].$$

Выразив отсюда  $C_{\text{эл}}$ , получим

$$C_{\text{эл}} = \frac{C_K (V_3 + V_{\text{эл}})}{V_{\text{эл}}} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right].$$

Определим концентрацию каждого из данных электролитов:

$$C_{\text{эл}}(NaNO_3) = \frac{0,167 (10 + 2)}{2} = 1 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right];$$

$$C_{\text{эл}}(Ca(NO_3)_2) = \frac{0,006 (10 + 12)}{12} = 0,01 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right];$$

$$C_{\text{эл}}(Al(NO_3)_3) = \frac{0,0004 (10 + 7)}{7} = 0,001 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right].$$

## 6.8. Контрольные задания для самостоятельной работы

### Задание 1

Напишите уравнение реакции и составьте формулу мицеллы золя, полученного при сливании вещества А с веществом В, взятых в указанных объемах. Укажите, к какому электроду будут двигаться коллоидные частицы золя при электрофорезе.

Таблица 1

№ варианта	В			С		
	раствор	С, моль/л	V, мл	раствор	С, моль/л	V, мл
1	KCl	0,02	10	AgNO <sub>3</sub>	0,05	100
2	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	20	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02	5
3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	0,003	15	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	1
4	KJ	0,05	8	AgNO <sub>3</sub>	0,02	10
5	ZnSO <sub>4</sub>	0,001	40	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	0,1	3
6	KBr	0,008	25	AgNO <sub>3</sub>	0,009	18
7	AgNO <sub>3</sub>	0,05	30	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,01	40
8	MgCl <sub>2</sub>	0,04	10	NaOH	0,02	15
9	NaJ	0,002	25	AgNO <sub>3</sub>	0,001	40
10	CaCl <sub>2</sub>	0,1	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	5
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	0,06	15	AgNO <sub>3</sub>	0,1	20
12	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,2	5	HCl	0,1	10
13	BaCl <sub>2</sub>	0,03	15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01	20
14	ZnCl <sub>2</sub>	0,05	12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	0,1	5
15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	10	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	15
16	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,001	35	NaOH	0,008	20
17	AgNO <sub>3</sub>	0,06	15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1	2
18	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0,003	5	AgNO <sub>3</sub>	0,01	15
19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	0,0005	10	CuSO <sub>4</sub>	0,003	15
20	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	15	H <sub>2</sub> S	0,2	20
21	MgCl <sub>2</sub>	0,015	3	NaOH	0,01	5
22	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,001	45	HCl	0,0001	10
23	FeCl <sub>3</sub>	0,3	25	NaOH	0,1	15
24	CdCl <sub>2</sub>	0,1	30	H <sub>2</sub> S	0,2	20
25	FeCl <sub>3</sub>	0,0001	12	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,002	10

### Задание 2

Рассчитайте концентрации электролитов В, С, Д, вызвавших коагуляцию 10 мл золя А, если известны их объемы и пороги коагуляции.

Таблица 2

№ варианта	Золь А	Электролиты	Формула	С <sub>к</sub> , моль/л	V, мл
1	MnO <sub>2</sub>	В	KCl	3,0	10,0
		С	MgCl <sub>2</sub>	0,045	4,5
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,004	4,0
2	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	В	NaNO <sub>3</sub>	15,0	25,0
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,22	11,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,02	10,0
3	Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	В	KNO <sub>3</sub>	7,5	25,0
		С	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	11,0
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,01	10,0
4	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	В	KNO <sub>3</sub>	5,0	12,5
		С	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,09	1,5
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,008	1,0

№ варианта	Золь А	Электролиты	Формула	Ск, моль/л	V, мл
5	Al(OH) <sub>3</sub>	В	KNO <sub>3</sub>	12,5	10,0
		С	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,045	1,0
		Д	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,004	0,8
6	Fe(OH) <sub>3</sub>	В	KCl	1,33	8,0
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,04	1,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,003	0,6
7	AgI	В	KNO <sub>3</sub>	0,83	2,0
		С	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,012	1,4
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0006	13,0
8	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	В	KCl	10,0	20,0
		С	MgCl <sub>2</sub>	0,16	8,0
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,015	3,0
9	BaSO <sub>4</sub>	В	NaCl	1,32	3,6
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,023	3,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,002	2,5
10	Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	В	NaNO <sub>3</sub>	7,5	25,0
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,11	11,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,01	10,0
11	Al(OH) <sub>3</sub>	В	NaNO <sub>3</sub>	0,6	15,0
		С	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,017	2,0
		Д	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,0017	2,0
12	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	В	NaCl	1,15	3,0
		С	MgCl <sub>2</sub>	0,018	2,2
		Д	AlCl <sub>3</sub>	0,002	2,0
13	AgI	В	NaNO <sub>3</sub>	1,89	9,0
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,038	6,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,003	5,0
14	CdS	В	NaCl	1,273	17,5
		С	MgCl <sub>2</sub>	0,031	4,5
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,002	3,0
15	Co <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	В	KCl	4,5	9,5
		С	MgCl <sub>2</sub>	0,15	6,5
		Д	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02	4,5
16	AgBr	В	KCl	0,709	5,5
		С	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,013	1,5
		Д	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,001	2,5
17	CdS	В	KNO <sub>3</sub>	2,93	27,5
		С	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,08	2,0
		Д	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,007	1,5
18	Al(OH) <sub>3</sub>	В	KCl	1,79	25,3
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,038	31,5
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,004	29,7
19	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	В	NaCl	1,608	8,5
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,024	9,5
		Д	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,003	4,0
20	Fe(OH) <sub>3</sub>	В	KCl	1,46	14,0
		С	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,026	10,5
		Д	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,003	3,9

Окончание табл. 2

№ варианта	Золь А	Электролиты	Формула	Ск, моль/л	V,мл
21	AgI	В	KCl	1,537	10,5
		С	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,052	1,5
		Д	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,002	2,5
22	Zn(OH) <sub>2</sub>	В	NaCl	0,66	2,5
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,018	1,0
		Д	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,001	1,5
23	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	В	KNO <sub>3</sub>	2,29	32,5
		С	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,043	7,5
		Д	AlCl <sub>3</sub>	0,004	2,5
24	Al(OH) <sub>3</sub>	В	KCl	1,532	32,7
		С	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,031	16,5
		Д	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,003	19,4
25	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	В	NaCl	0,75	6,0
		С	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,011	5,5
		Д	Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,001	4,0

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: Учебник. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002.
2. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: 000 «Агар», 2003.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: «Химия», 2006.
4. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир. – 2007.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. Учебное пособие.– М.: «Высшая школа», - 2007.
6. Пономарева К.С., Гугля В.Г., Никольский Г.С. Сборник задач по физической химии: Учеб. пособие. – М.: МИСИС, 2007.
7. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб.пособие – под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш.шк., - 1989.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Санкт-Петербург «Иван Федоров», 2003. 240С.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические величины для простых веществ и соединений

Вещество в газообразном состоянии	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$C^{\circ}_{p,298}$ , Дж/моль·К
Br <sub>2</sub>	30.92	245.35	36.07
Cl <sub>2</sub>	0	223.0	33.84
F <sub>2</sub>	0	202.9	31.32
H <sub>2</sub>	0	130.6	28.83
I <sub>2</sub>	62.24	260.58	36.9
N <sub>2</sub>	0	191.5	29.10
O	249.18	160.95	21.90
O <sub>2</sub>	0	205.03	29.36
S <sub>2</sub>	129.1	227.7	32.47
CO	-110.5	197.4	29.15
CO <sub>2</sub>	-393.51	213.6	37.13
COCl <sub>2</sub>	-223.0	289.2	60.67
CS <sub>2</sub>	115.3	237.8	45.65
HBr	-35.98	198.40	29.16
HCl	-92.30	186.70	29.16
HF	-268.61	173.51	29.16
HI	25.94	206.30	29.16
H <sub>2</sub> O	-241.84	188.74	33.56
H <sub>2</sub> S	-20.15	205.64	33.93
NH <sub>3</sub>	-46.19	192.51	35.65
NO	90.37	210.62	29.83
NO <sub>2</sub>	33.89	240.45	37.11
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.37	304.3	78.99
NOCl	52.59	263.5	39.37
SO <sub>2</sub>	-296.9	248.1	39.87
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-358.7	311.3	77.4
SO <sub>3</sub>	-395.2	256.23	50.63
CH <sub>4</sub>	-74.85	186.19	35.79
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226.75	200.8	43.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52.28	219.4	43.63
CH <sub>3</sub> COH	-166.0	264.2	54.64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-235.3	282.0	73.6
CH <sub>3</sub> F	-247.0	222.8	37.40
CH <sub>3</sub> Cl	-82.0	233.5	40.71
CH <sub>3</sub> Br	-35.6	245.8	42.4
CH <sub>3</sub> I	20.5	253.0	44.1
CHCl <sub>3</sub>	-100.4	295.6	65.7
CCl <sub>4</sub>	-106.7	309.7	83.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	-297.0	364.8	58.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	105.0	274.8	62.3
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-28.03	241.6	51.7

**Молярная электрическая проводимость ионов при бесконечном разбавлении в водных растворах при T=298K**

ИОН	$\lambda_0, \text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$
<b>Катионы:</b>	
$\text{H}^+$	35.00
$\text{NH}_4^+$	7.37
$\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$ (метиламин)	5.87
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2$ (диметиламин)	5.19
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$ (триметиламин)	4.73
<b>Анионы:</b>	
$\text{ClO}_2^-$	5.20
$\text{CN}^-$	7.80
$\text{F}^-$	5.54
$\text{IO}_4^-$	5.45
$\text{NO}_2^-$	7.20
$\text{OH}^-$	19.92
$\text{HCOO}^-$ (формиат)	5.46
$\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ацетат)	4.09
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ (пропионат)	3.58
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (бензоат)	3.24
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ (хлорацетат)	4.22
$\text{CH}_2\text{FCOO}^-$ (фторацетат)	4.44
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$	3.51
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$	3.42

Приложение 3

**Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при T=298K**

Таблица 1

№	Электрод	Реакция	$\varphi^\circ, \text{В}$
1	$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{U}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.607
2	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.406
3	$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255
4	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{Pt})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
5	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+(\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.153
7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
8	$\text{I}_3^-, \text{I}^-(\text{Pt})$	$\text{I}_3^- + 2\text{e} \rightarrow \text{I}^-$	+0.536
9	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
10	$\text{Pu}^{4+}, \text{Pu}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Pu}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97
11	$\text{Te}^{3+}, \text{Te}^+(\text{Pt})$	$\text{Te}^{3+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Te}^+$	+1.25
12	$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61
13	$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81
14	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}(\text{Pt})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.02

Учебное текстовое электронное издание

**Муллина Эльвира Ринатовна  
Мишурина Ольга Алексеевна**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

1,45 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2017 год  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра химии  
Центр электронных образовательных ресурсов и  
дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru