

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»
Институт торговли и сферы услуг

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
Методические указания и варианты контрольных работ
для студентов заочной формы обучения

Направление подготовки/специальность 19.03.02 Продукты питания из рас-
тительного сырья профиль подготовки

шифр и наименование направления подготовки/специальности

Направленность (профиль) 19.03.02.31 "Технологии хлеба, хлебобулочных
и кондитерских изделий"

Институт Торговли и сферы услуг
Кафедра Технологии и организации общественного питания

Форма обучения заочная
Год набора 2023

Красноярск
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Общие указания.....	4
Тема 1. Химическая термодинамика.....	6
Тема 2. Фазовые равновесия.....	19
Тема 3. Электрохимия. Растворы электролитов и неэлектролитов.....	26
Тема 4. Химическая кинетика.....	57
Тема 5. Поверхностные явления	63
Темы 6-7. Дисперсные системы. Растворы высокомолекулярных соединений.....	71
Общие указания к выполнению контрольной работы.....	80
Вопросы и задачи к контрольной работе по физической и коллоидной химии.....	81
Библиографический список.....	91
Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)	91
Приложения.....	
<i>Приложение 1.</i> Стандартные энтальпии образования, свободные энергии образования и стандартные абсолютные энтропии.....	92
<i>Приложение 2.</i> Стандартные энтальпии сгорания некоторых веществ.....	97
<i>Приложение 3.</i> Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 ⁰ С.....	98
<i>Приложение 4.</i> Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 С (298 К).....	99

ВВЕДЕНИЕ

Физическая и коллоидная химия, являясь фундаментальной наукой, характеризует связи между химическими и физическими свойствами веществ и явлениями, протекающими в системе взаимодействующих веществ. Установленные закономерности этих связей позволяют сформулировать общие принципы протекания физико-химических процессов, необходимые для достижения конечной цели - предсказания направления реакции и получения нужного продукта.

Данная дисциплина является базовой: ее усвоение в значительной степени определяет становление высококвалифицированного специалиста – технолога, в какой бы из отраслей промышленного производства ему ни пришлось работать. Такие распространенные в пищевой промышленности технологические операции как сепарация, дистилляция, экстракция, уваривание, кристаллизация и растворение могут быть поняты только на основе законов физической и коллоидной химии. Все биохимические процессы, лежащие в основе ряда пищевых производств, также подчиняются законам физической химии.

Кроме того, данный курс, объясняя химические явления на основе общих принципов физики, способствует формированию научного и инженерного мышления у студентов и готовит их к лучшему восприятию специальных дисциплин, связанных с технологией продуктов питания.

Изучение курса физической и коллоидной химии студентами заочной формы обучения базируется в основном на самостоятельной работе. В связи с этим целью настоящего пособия является предложение студентам методических указаний, направляющих и ориентирующих студентов на глубокое теоретическое освоение материала в соответствии с требованиями государственного стандарта к содержанию дисциплины, а также на практическое приложение полученного знания.

Для оказания реальной помощи студентам-заочникам в изучении курса авторы при составлении пособия решали следующие задачи: определение круга основных вопросов по каждой теме; предложение методических указаний для последовательного самостоятельного изучения всех разделов темы; написание краткой теории и приложение справочной информации; предложение алгоритма решения типовых задач по каждой теме; подбор вопросов для самоконтроля и задач для выполнения студентами контрольной работы. В связи с вышесказанным данную методическую разработку можно рассматривать как руководство для самостоятельного освоения теоретического материала дисциплины и выполнения студентом контрольной работы.

Методические указания составлены в соответствии с требованиями ФГОС 3++, предъявляемыми к подготовке дипломированных бакалавров направления подготовки/специальности 19.03.02 - Продукты питания из растительного сырья профиль подготовки, профиля 19.03.02.31 "Технологии хлеба, хлебобулочных и кондитерских изделий"

Общие указания

Для изучения физической и коллоидной химии студентами специальности технология продуктов общественного питания заочной формы обучения в соответствии с учебным планом отводятся лекционные часы и часы для проведения лабораторно-практических занятий в объеме не более 25% от необходимого. Изучение курса студентами заочной и ускоренной форм обучения базируется, в основном, на самостоятельной работе. Она складывается из следующих этапов:

- изучение материала по учебнику и учебным пособиям;
- заочное выполнение контрольной работы.

Во время сессии студенты слушают обзорные лекции, где дается наиболее трудный для самостоятельного изучения материал программы, и выполняют лабораторные и практические работы, предусмотренные учебным планом. Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал все лабораторные работы, сделал отчет по ним и ответил на вопросы преподавателя при их защите.

Самостоятельная работа с книгой. Самостоятельное изучение курса по книге или учебному пособию следует рассматривать как основную работу при изучении дисциплины. Осваивать материал курса нужно по темам с учетом вопросов в программе. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнении реакций, но старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также выявить трудные и неясные места. Внимательно читайте текст, выделенный жирным шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления химических уравнений. При этом глубже вникайте в сущность вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные явления и факты. Такой подход к изучению вопроса способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Также для лучшего понимания необходимо завести рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий курса, незнакомые химические термины и названия веществ, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы. В случае, когда материал поддается логической систематизации, составляйте схемы, графики, диаграммы, таблицы. Они облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала. При повторении материала (в период подготовки к экзамену) краткий конспект курса будет необходим и полезен. Изучение курса должно сопровождаться выполнением упражнений, тестовых заданий, решением типовых задач по каждому разделу. Решение задач – один из лучших способов самоконтроля прочности усвоения теоретического материала.

Выполнение контрольной работы. Студент заочной формы обучения в процессе изучения курса физической и коллоидной химии должен выполнить заочно одну контрольную работу и пройти по ней устное собеседование с преподавателем-рецензентом. К выполнению контрольной работы присту-

пают в момент, когда изучена нужная часть курса и разобраны решения примеров, приведенных перед задачами к конкретным темам контрольного задания.

В контрольной работе решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть кратко, но четко обоснованы. Исключение составляют случаи, где по существу вопроса такая мотивировка не требуется. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

В межсессионный период студент выполняет свой вариант контрольной работы в соответствии с требованиями на стр. 86. В конце работы приводят список использованной литературы. Контрольная работа должна быть сдана студентом до начала сессии. Если работа рецензентом возвращена, то до сдачи экзамена она должна быть доработана с учетом замечаний.

Изучение курса завершается экзаменом. Студент считается допущенным к экзамену при выполнении им всех необходимых требований: наличия защиты по лабораторному практикуму и пройденному устному собеседованию по контрольной работе.

ТЕМА 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Введение в химическую термодинамику. Термодинамическая система и ее параметры. Термодинамические процессы: изотермический, изобарный, изохорный, адиабатический. Теплота, работа, функции состояния системы. Внутренняя энергия, энтальпия. Первое начало термодинамики: формулировки, аналитическое выражение, следствия. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса. Теплота образования и теплота сгорания веществ. Второе начало термодинамики: формулировки и математические выражения. Энтропия и термодинамическая вероятность. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Процессы в неизолированных системах. Коэффициент полезного действия тепловой машины. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Критерии равновесных и самопроизвольных процессов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы следует понять, что знание основных законов термодинамики позволит рассчитать тепловые эффекты реакций, определить направление, полноту протекания самопроизвольных процессов и условия достижения равновесия, рассмотреть оптимальные условия проведения процесса и его изменения в зависимости от внешних условий. Рассмотрение данной темы начните с понятия термодинамической системы (изолированной и неизолированной), параметров, определяющих ее состояние (P, V, T, m) и термодинамических процессов, протекающих в системе: изотермического, изобарного, изохорного, адиабатического. Вспомните из курса физики, что существуют два способа передачи энергии системе (или системой): теплота и работа. Запомните, что для характеристики изменения состояний системы в результате процессов передачи теплоты и энергии используют понятие функции состояния. Разберите следующие функции состояния системы: внутреннюю энергию (ΔU) и энтальпию (ΔH). Выведите математически первое начало термодинамики через эти функции состояния и ознакомьтесь с другими формулировками первого начала (закона) термодинамики. Следует провести соответствие между функцией состояния - энтальпией и тепловым эффектом процесса. Отметьте различия между теплотами образования, сгорания, растворения, кристаллизации и др. Рассмотрите закон Гесса и следствия, вытекающие из него. Научитесь правильно записывать термохимические уравнения и рассчитывать тепловые эффекты химических реакций, используя справочные данные о теплотах образования и теплотах сгорания веществ (Приложения 1,2).

Изучение второго начала (закона) термодинамики начните с понятия самопроизвольного и несамопроизвольного процесса. Далее следует обратиться к новой функции состояния – энтропии, характеризующей меру беспорядка, хаоса системы. Ознакомьтесь с различными формулировками второго закона термодинамики, в том числе через понятие коэффициента полезного действия для тепловой машины. Разберите вероятность самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе, применяя понятие энтропии и для неизолированных систем – через новые функции состояния – энергию Гиббса и энергию Гельмгольца. Выведите математические взаимозависимости всех функций состояния. Используя математические выражения, научитесь рассчитывать возможность протекания того или иного химического или физико-химического процесса.

Краткий теоретический материал

Термодинамика - раздел физической химии, изучающий процессы превращения теплоты и энергии. Химическая термодинамика распространяет законы и положения классической термодинамики на химические и физико-химические процессы. Знание законов термодинамики позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций и установить принципиальную возможность самопроизвольного течения химической реакции в определенных условиях. Изучение энергетических эффектов реакции дает информацию о строении веществ, межмолекулярных связях и реакционной способности.

Термодинамика использует следующие понятия:

Система – тело (группа тел), выделенное из окружающей среды (фактически или мысленно).

Изолированная система не может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией (теплотой или работой), т.е. объем и энергия изолированной системы - постоянны.

Неизолированная система – может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией.

Закрытая система – не обменивается с окружающей средой веществом, но может – энергией, объем системы – непостоянен.

Открытая система – система, свободная от всех ограничений.

Любая система в любой момент может находиться в каком-то определенном состоянии. Состояние – это совокупность физических и химических свойств, характеризующих данную систему. Свойства могут быть *интенсивные* - не зависящие от количества вещества (P, T), и *экстенсивные* – зависящие от количества вещества (масса, объем).

Любая система характеризуется *термодинамическими параметрами*: температурой, давлением, объемом, концентрацией и др. Так состояние равновесия в системе устанавливается при некоторых определенных сочетаниях термодинамических параметров и определено уже известным нам по I главе математическим уравнением Менделеева-Клапейрона (1.5):

$$PV = nRT$$

Термодинамический процесс – это любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из параметров. Если изменение параметра не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы, такое изменение называют *функцией состояния*. Процесс не зависит от пути протекания, а определяется начальным и конечным состоянием системы.

Основные функции состояния системы

1. Внутренняя энергия (ΔU) - общий запас энергии системы, которая складывается из энергии движения молекул, ядер и электронов в молекулах и атомах, энергии межмолекулярного взаимодействия. Из общего запаса энергии следует вычесть кинетическую энергию системы и потенциальную энергию ее положения. Для изолированной системы сумма всех видов энергии постоянная $U = \text{const}$. Обычно говорят об изменении внутренней энергии:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

Изменение внутренней энергии системы может происходить:

а) в результате хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел - мерой изменения энергии при этом является теплота;

б) в результате совершения работы самой системой или над системой: перемещение различных масс, поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа. Работа в этом случае также является мерой изменения энергии.

Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$), то реакция протекает с выделением энергии (экзотермическая реакция). Если внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (эндотермическая реакция).

2. Энтальпия (ΔH) – мера энергии, накапливаемая веществом при его образовании, или энергия расширенной системы, или *теплосодержание системы*. Поскольку энтальпия также является функцией состояния, т.е. всецело определяется начальным и конечным состоянием системы, то правильно говорить об изменении энтальпии системы:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (1.2)$$

Математическое выражение для энтальпии:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (1.3)$$

где P – давление;

ΔV – изменение объема;

$P\Delta V$ – работа расширения.

Т.е. энтальпия определяется внутренней энергией. Энтальпия и внутренняя энергия сильно отличаются друг от друга для газовых систем, но мало отличаются для конденсированных систем: жидких и твердых. Энтальпия равна теплоте системы с обратным знаком:

$$\Delta H = - Q \quad (1.4)$$

3. Энтропия (S) - функция состояния, характеризующая меру превращаемости тепла в работу, зависит от температуры и давления. Энтропия является количественной мерой беспорядка системы. Единица измерения: ккал/моль·град. Значение энтропии зависит не только от агрегатного состояния вещества, но и от сложности молекул:

$$S_{CO_2} > S_{CO} \quad \Delta S = 16,2 \text{ э.е.}$$

Являясь мерой необратимости процесса энтропия прямо пропорциональна теплоте и обратно пропорциональна температуре:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.5)$$

Изменение энтропии в процессе равно отношению теплового эффекта к абсолютной температуре.

Если в системе:

- 1) процессы протекают самопроизвольно, то $\Delta S > \frac{Q}{T}$
- 2) наблюдается состояние равновесия: $\Delta S = \frac{Q}{T}$
- 3) протекают несамопроизвольные процессы: $\Delta S < \frac{Q}{T}$

4. Свободная энергия или изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса, ΔG) – функция состояния, отражающая направление протекания химических процессов, которая реализуется через возможность неизолированной системы производить работу. В химических реакциях протекают одновременно два противоположных процесса: стремление частиц объединиться – что приводит к уменьшению энтропии системы, и стремление частиц разъединиться, сопровождающееся увеличением энтропии. Суммарный эффект этих тенденций, протекающих при постоянных температуре и давлении ($T, P = \text{const}$), отражается в изобарно-изотермическом потенциале системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.6)$$

Энергия Гиббса отражает возможность совершения системой максимальной работы. При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

5. Свободная энергия или изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца) – ΔF : В случае изохорно-изотермических процессов ($T, V = \text{const}$):

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (1.7)$$

или

$$\Delta U = \Delta F - T \Delta S$$

Видим, что внутренняя энергия системы состоит из свободной энергии, которая может идти на совершение системой работы (ΔF) и так называемой связанной энергии ($T \Delta S$).

Вторая часть внутренней энергии – $T \Delta S$ – связана с теплотой. Являясь энтропийным фактором, $T \Delta S$ показывает, какое количество теплоты бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе. Другими словами, связанная энергия не переходит в работу, а всегда остается в виде тепла.

Основные законы термодинамики

I закон термодинамики (равноправные определения):

1. В любой изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.
2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.
3. Вечный двигатель первого рода невозможен. Невозможно построить машину, которая давала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества молекулярной энергии.

Первый закон термодинамики выражает неуничтожимость и эквивалентность различных форм энергии при различных переходах. Этот закон представляет собой применение закона сохранения энергии к тепловым явлениям. Учитывая это можно его сформулировать в общем виде: ***Изменение внутренней энергии системы не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.***

Сумма совершенной системой работы и прироста ее внутренней энергии должны быть равны количеству тепла, поступившего от нагревателя из окружающей среды:

$$Q = \Delta U + A \quad (1.8)$$

Условились считать, что тепло, поглощенное системой имеет знак «+», отданное – «-». Работа считается положительной, если она совершается самой системой, и отрицательной – если совершается над системой (например, работа по сжатию газа).

Закон сохранения энергии выражает смысл первого начала термодинамики: увеличение внутренней энергии системы равно разности сообщенной системе теплоты и работы, произведенной системой:

$$\Delta U = Q - A \quad (1.9)$$

Формулы 2.8 и 2.9 – математические формулировки первого начала термодинамики.

Применение первого закона к химическим процессам Термохимия. Закон Гесса

Т.к. химические реакции чаще осуществляются при постоянном давлении, для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией как функцией состояния, а энтальпией, которая определяется соотношением (2.3). Вспомним, что функция состояния – энтальпия или теплосодержание системы – теплота, с обратным знаком (2.4).

Для большинства известных веществ значение энтальпии – теплоты образования вещества – рассчитаны при стандартных условиях и сведены в таблицы. Обозначение - ΔH_{298}^0 , Дж/моль (см. приложение 1). Данные по энтальпии используются при вычислениях тепловых эффектов химических реакций. Следует различать теплоту образования и теплоту сгорания вещества

Теплота образования вещества – тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых элементов:



Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции взаимодействия вещества с кислородом до образования продуктов полного окисления:



Существуют также теплоты растворения, теплоты кристаллизации, нейтрализации, разложения и проч.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции, называется тепловым эффектом химической реакции. Тепловой эффект зависит от агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, от температуры, других условий проведения реакции. Если тепловой эффект положителен, т.е. теплота выделяется, то энтальпия имеет отрицательное значение (внутренняя энергия образующихся при реакции продуктов реакции уменьшается, по сравнению с исходными реагентами).

Уравнения химических реакций, где указывается величина теплового эффекта, называются термохимическими уравнениями. Основной закон термохимии, открыт русским ученым Гессом в 1840 г.: ***Тепловой эффект химической реакции (т.е. изменение энтальпии или внутренней энергии системы в результате реакции) зависит только от начального и конечного состояния участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.***

Следствия из закона Гесса:

- 1) Тепловой эффект разложения вещества равен по абсолютной величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

$$Q_{\text{обр}} = - Q_{\text{разлож}}$$

- 2) Теплота образования простого элемента равна нулю.
- 3) Теплота сгорания простого вещества равна теплоте образования его оксида.

- 4) Теплота химической реакции равна сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{298, \text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{298, \text{исх. в-в}}^0$$

Теплота химической реакции равна сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{\text{сгор. исх. в-в}} - \sum \Delta H_{\text{сгор. прод.}}$$

Применение закона Гесса для расчета энергии (теплового эффекта) пищеварительных процессов или калорийности пищевых продуктов:

Средняя калорийность углеводов составляет 17 кДж/г (4 ккал/г);

Средняя калорийность жиров составляет 38 кДж/г (9 ккал/г);

Средняя калорийность белков составляет 17 кДж/г (4 ккал/г).

Второй закон термодинамики

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Самопроизвольные или положительные процессы – процессы, идущие без затраты работы, энергии извне. В результате совершается работа против внешних сил.

Несамопроизвольные или отрицательные процессы не идут сами собой, для их проведения необходимо затратить работу в количестве пропорциональном происходящему изменению.

Второй закон термодинамики устанавливает некоторые общие критерии самопроизвольного или несамопроизвольного процессов, а также критерии равновесия, т.е. указывает вероятность протекания процесса: ***в изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия переходит от более высокого уровня к более низкому.***

Равноправные формулировки второго закона:

1. Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему (Ломоносов).
2. Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение тепла в работу.
3. Нельзя построить машину, которая, превращая тепло в работу, пользовалась бы теплом от некоторого источника и работала бы только при одной температуре этого источника.

Тепло превращается в работу в тепловых машинах. Они осуществляют работу за счет превращения тепла от источника - нагревателя. Но не все тепло нагревателя может быть превращено в работу. Некоторая часть тепла обязательно переходит к телу с более низкой температурой – холодильнику. Работа производится за счет разности температур нагревателя и холодильника:

$$A = Q_1 - Q_2, \quad (1.10)$$

где Q_1 – тепло, полученное машиной от нагревателя;
 Q_2 – тепло, отданное машиной холодильнику.
 Или преобразуем (2.10):

$$A = q \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.11)$$

где q – тепло, получаемой системой от нагревателя;
 T_1 – температура нагревателя;
 T_2 – температура холодильника.

Отношение работы, произведенной машиной к величине тепла, полученного от нагревателя, называется термодинамическим коэффициентом полезного действия – КПД машины:

$$\eta = \frac{A}{Q} \cdot 100\% \quad (1.12)$$

Математическая формулировка второго закона: Нельзя достичь 100% КПД, но чем больше разность температур нагревателя и холодильника, тем выше КПД:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100\% \quad (1.13)$$

Все виды энергии могут целиком превращаться в теплоту. Обратный полный переход тепловой энергии в механическую работу невозможен. КПД тепловых двигателей всегда меньше 100%. В этом отношении самыми производительными (КПД = 96%) являются электродвигатели, т.к. электрическая энергия – энергия упорядоченного движения потока электронов, а тепловая энергия – энергия хаотического движения молекул. Само собой беспорядочное движение не может перейти в упорядоченное, поэтому тепловая энергия не может быть полностью превращена в другие виды энергии. Для сравнения: механическая энергия – энергия тоже упорядоченного движения тел.

Мерой превращаемости тепла в работу является функция состояния, зависящая от температуры и давления - **энтропия** - S (от греческого – превращение).

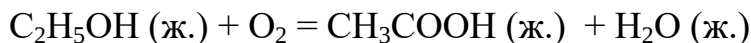
Второй закон термодинамики через энтропию: *В изолированных системах, в которых возможны самопроизвольные или необратимые процессы, энтропия не может уменьшаться ($dS \geq 0$).* В этой формулировке заключен критерий самопроизвольности протекания процесса в изолированной системе.

Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах и связано с теплообменом и изменением объема. В случае неизолированных систем для оценки возможности самопроизвольного протекания процесса следует пользоваться другими функциями состояния, которые связаны с возможностью систем производить работу - свободной энергией Гиббса (при $P, T = \text{const}$) или свободной энергией Гельмгольца (при $V, T = \text{const}$).

Решение типовых задач

Первый закон термодинамики. Термохимия

Задача 1: Вычислить тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре следующей реакции:



Решение: Тепловой эффект реакции может быть рассчитан по стандартным теплотам образования участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{298\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{298\text{исх.в-в}}^0$$

Из справочных данных (прил.1) находим теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta H_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = -277,63 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298, \text{CH}_3\text{COOH}}^0 = -487,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0 = -285,96 \text{ кДж/моль}.$$

Напомним, что теплоты образования простых веществ (O_2 , H_2) равны нулю. Тепловой эффект реакции горения этанола найдем, подставив численные значения в формулу:

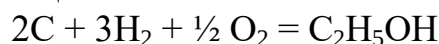
$$\Delta H_{\text{реакции}} = (\Delta H_{298, \text{CH}_3\text{COOH}}^0 + \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta H_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0)$$

$$\Delta H = (-487,0 - 285,96) - (-277,63) = -495,33 \text{ кДж/моль}$$

Знак минус перед значением теплоты означает, что процесс происходит с выделением теплоты/энергии, т.е. экзотермический.

Задача 2: Вычислить тепловой эффект образования этилового спирта из простых веществ, если известны теплоты сгорания простых веществ.

Решение: Уравнение реакции:



В приложении 2 находим теплоту сгорания этилового спирта:

$$\Delta H_{\text{сгор. C}_2\text{H}_5\text{OH (ж)}} = -1368,7 \text{ кДж/моль}$$

С учетом того, что теплота сгорания простого вещества равна теплоте образования его оксида, находим по прил.1 эти данные:

$$\Delta H_{\text{сгор. C}} = \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{сгор. H}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -286 \text{ кДж/моль}$$

Для кислорода: $\Delta H_{\text{сгор. O}} = 0$

Расчет теплового эффекта реакции по теплотам сгорания веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{\text{сгор. исх. в-в}} - \sum \Delta H_{\text{сгор. прод.}}$$

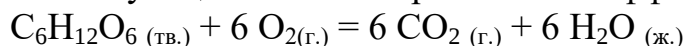
$$\Delta H_{\text{реакции}} = (2 \cdot \Delta H_{\text{сгор C}} + 3 \cdot \Delta H_{\text{сгор H}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{сгор O}}) - \Delta H_{\text{сгор C}_2\text{H}_5\text{OH (ж)}}$$

$$\Delta H_{\text{реакции}} = (2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-286) + 0) - (-1386,7) = -276,3 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 3: Сравните количество теплоты, образующееся при сгорании 1,0 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, с количеством теплоты, которое выделяется при сгорании 1,0 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение: Любое полное сгорание органического вещества происходит с образованием продуктов реакции – углекислого газа и воды.

1) Напишем уравнение сгорания глюкозы (т.е. ее взаимодействия с кислородом) и введем соответствующие стехиометрические коэффициенты:



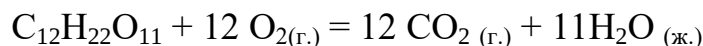
По стандартным теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции (прил. 1) по формуле рассчитаем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{реакции} = \sum \Delta H_{298,прод}^0 - \sum \Delta H_{298,исх.в-в}^0$$

$$\Delta H_{реакции} = (6 \cdot \Delta H_{298,CO_2}^0 + 6 \cdot \Delta H_{298,H_2O}^0) - (\Delta H_{C_6H_{12}O_6}^0)$$

$$\Delta H_{реакции} = (6 \cdot (-393,513) + 6 \cdot (-285,84)) - (-1260,0) = -2816,118 \text{ кДж/моль}$$

2) Аналогичным образом рассчитаем тепловой эффект реакции сгорания сахарозы:



$$\Delta H_{реакции} = (12 \cdot \Delta H_{298,CO_2}^0 + 11 \cdot \Delta H_{298,H_2O}^0) - (\Delta H_{C_{12}H_{22}O_{11}}^0)$$

$$\Delta H_{реакции} = (12 \cdot (-393,513) + 11 \cdot (-285,84)) - (-2221,0) = -5646,0 \text{ кДж/моль}$$

3) Рассчитаем и сравним количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1,0 г глюкозы и 1,0 г сахарозы:

При сгорании 1 моля глюкозы выделяется 2816,118 кДж. Молярная масса глюкозы $C_6H_{12}O_6$ равна 180 г/моль. Следовательно, при сгорании 1,0 г глюкозы выделяется $2816,118/180 = 15,6$ кДж или 3,72 ккал (с учетом, что 1 ккал = 4,184 кДж).

Молярная масса сахарозы составляет $C_{12}H_{22}O_{11}$. Следуя предыдущему алгоритму, получаем, что при сгорании 1,0 г сахарозы выделяется 16,5 кДж или 3,94 ккал.

Сахароза и глюкоза относятся к классу соединений, называемых углеводами. Из вышеприведенных, а также аналогичных расчетов для других углеводов доказано, что при сгорании любого углевода выделяется приблизительно одинаковое количество энергии - примерно – 17 кДж/г или 4 ккал.

Задача 4: В 450 г земляных орехов содержится 214 г углеводов, 146 г жиров и 79 г белков. Вычислите калорийность орехов в расчете на килограмм. Какое количество земляного ореха потребовалось бы ежедневно человеку с суточной потребностью в энергии в 2600 ккал, если бы он питался только ими.

Решение: Известно, что

Средняя калорийность углеводов составляет 17 кДж/г (4 ккал/г);

Средняя калорийность жиров составляет 38 кДж/г (9 ккал/г);

Средняя калорийность белков составляет 17 кДж/г (4 ккал/г).

1) Рассчитываем калорийность 450 г орехов:

$$214 \cdot 17 + 146 \cdot 38 + 79 \cdot 17 = 10529 \text{ кДж или } 2516,49 \text{ ккал}$$

2) С помощью пропорции определяем калорийность 1 килограмма орехов:

$$450 \text{ г} - 2516,49 \text{ ккал}$$

$$1000 \text{ г} - x \text{ ккал}$$

$$x = (1000 \cdot 2516,49) / 450 = 5592,2 \text{ ккал}$$

3) Рассчитаем количество, необходимое человеку с суточной потребностью в энергии в 2600 ккал:

$$1000 \text{ г} - 5592,2 \text{ ккал}$$

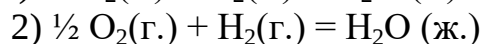
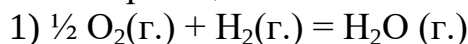
$$y \text{ г} - 2600 \text{ ккал}$$

$$y = 1000 \cdot 2600 / 5592,2 = 464,93 \text{ г.}$$

Второй закон термодинамики ***Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы***

Задача 5: Рассчитать изменение энтропии при образовании водяного пара и жидкой воды при 25⁰С из кислорода и водорода.

Решение: Напишем уравнения реакций в соответствии с условиями задачи:



Т.к. энтропия является функцией состояния, то ее расчет для реакции производится по аналогичным правилам для функций состояния:

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum \Delta S_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta S_{\text{исх. веществ}}$$

Справочные данные для расчета изменения энтропии каждой реакции берем из приложения 1: $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})} = 188,72 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})} = 69,94 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

$$\Delta S_{\text{H}_2(\text{г.})} = 130,59 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

$$\Delta S_{\text{SO}_2(\text{г.})} = 203,03 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

1) Рассчитываем изменение энтропии первой реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})} - (\Delta S_{\text{H}_2(\text{г.})} + \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2(\text{г.})})$$

$$\Delta S = 188,72 - (130,59 + \frac{1}{2} 205,03) = -44,385 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль});$$

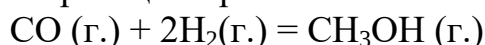
2) Рассчитываем изменение энтропии второй реакции:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})} - (\Delta S_{\text{H}_2(\text{г.})} + \frac{1}{2} \Delta S_{\text{O}_2(\text{г.})})$$

$$\Delta S = 69,94 - (130,59 + \frac{1}{2} 205,03) = -163,165 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль});$$

Видим, что во втором случае существенное уменьшение значения энтропии связано с образованием более упорядоченной жидкой фазы воды.

Задача 6: Пользуясь табличными данными, предскажите возможность самопроизвольного протекания реакции при 25⁰С и 500⁰С:



Решение: В случае открытых систем для определения возможности самопроизвольного протекания реакции следует рассчитать изменение функции состояния системы – свободной энергии. Т.к. процесс происходит при постоянных давлении и температуре, рассчитаем изобарно-изотермический потенциал – энергию Гиббса (ΔG).

1) При протекании реакции в стандартных условиях, т.е. при $25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$, можно для расчета ΔG реакции воспользоваться табличными данными стандартных значений ΔG участвующих в реакции веществ (прил. 1):

$$\Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})} = -161,9 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{CO}(\text{г})} = -137,268 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{H}_2(\text{г})} = 0,0 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta G_{\text{исх. веществ}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298, \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})}^0 - (\Delta G_{298, \text{CO}(\text{г})}^0 + 2 \cdot \Delta G_{298, \text{H}_2(\text{г})}^0)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -161,9 - (-137,268 + 2 \cdot 0) = -24,62 \text{ кДж/моль}$$

2) При расчете значения свободной энергии реакции, протекающей при 500°C или 573 K , необходимо воспользоваться формулой (2.6):

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

Для расчета ΔG реакции необходимо прежде рассчитать стандартные изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS данной реакции, используя справочные данные (прил 1):

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{298, \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})}^0 - (\Delta H_{298, \text{CO}(\text{г})}^0 + 2 \cdot \Delta H_{298, \text{H}_2(\text{г})}^0)$$

а)

$$\Delta H = -201,3 - (-110,523 + 2 \cdot 0) = -90,777 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{б) } \Delta S_{\text{реакции}} = \Delta S_{298, \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})}^0 - (\Delta S_{298, \text{CO}(\text{г})}^0 + 2\Delta S_{\text{H}_2(\text{г})}^0)$$

$$\Delta S = 236,0 - (197,91 + 2 \cdot 130,59) = -223,09 \text{ Дж/(К·моль)} = -0,2231 \text{ кДж/(К·моль)};$$

$$\text{в) } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -90,777 - (573 \cdot (-0,2231)) = 37,059 \text{ кДж/моль}.$$

Вывод: Самопроизвольно протекать данная реакция будет при температуре 25°C , т.к. только в этом случае $\Delta G < 0$. Для увеличения скорости реакции (значение $\Delta G = -24,62 \text{ кДж/моль}$ – невысокое) следует применять катализатор.

Задача 7: К котлу с водой, находящейся при температуре 100°C (373 K), подвели 8374 Дж теплоты. Найти КПД и максимальную работу котла, которую можно получить от котла, если температура холодильника (в данном случае окружающей среды) равна 30°C (303 K).

Решение:

1) Максимальную работу можно найти по уравнению (2.11):

$$A = q \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$A = 8374 \frac{373 - 303}{373} = 1571 \text{ кДж}$$

2) Находим КПД тепловой машины по формуле (2.13):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot 100\%$$

$$\eta = \frac{373 - 303}{373} \cdot 100 = 0,1875 \cdot 100 = 18,75\%$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое термодинамика и какие явления она изучает?
2. Что такое система? Какие виды систем существуют? К каким термодинамическим системам относятся живые организмы?
3. Что такое параметры системы и функции состояния системы? Назовите основные функции состояния системы.
4. Приведите несколько формулировок первого закона термодинамики
5. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствия, вытекающие из него. Каково значение этого закона? Объясните, почему закон Гесса есть частный случай первого закона термодинамики.
7. Какие уравнения называют термохимическими? Чем они отличаются от обычных уравнений химических реакций? Какие химические реакции называют эндотермическими и экзотермическими? Каким математическим знаком обозначают теплоту, подведенную к системе и теплоту, выделенную системой?
8. Почему для конденсированных систем разница между внутренней энергией и энтальпией мала, а для газообразных значительна?
9. Дайте определения понятиям «теплота образования» и «теплота сгорания».
10. Приведите несколько формулировок второго закона термодинамики
11. Поясните критерии протекания самопроизвольных процессов. Какие функции состояния для изолированных и неизолированных систем отвечают за возможность самопроизвольного протекания процессов?
12. Увеличение энтропии в изолированной системе показывает, что процесс осуществляется самопроизвольно. Зачем вводятся такие термодинамические функции, как свободная энергия Гиббса и Гельмгольца?
13. Выведите все возможные соотношения между термодинамическими функциями состояния: ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF .
14. Как рассчитать максимальную работу и КПД любого двигателя? Какие данные необходимы для таких расчетов?

ТЕМА 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Обратимые и необратимые процессы. Понятие равновесия. Константа равновесия. Функции состояния для равновесного положения. Смещение химического равновесия: принцип Ле-Шателье. Факторы, смещающие химическое равновесие в системе: концентрация, температура, давление для газообразных систем. Связь константы равновесия и энергии Гиббса-Гельмгольца. Гомогенные и гетерогенные системы. Понятие фазы и компонента. Фазовые равновесия. Число степеней свободы. Правило фаз Гиббса.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Перед углублением в материал данной темы необходимо вспомнить из курса общей химии, какие процессы называют обратимыми или необратимыми, а также в каком случае возможно достижение системой состояния равновесия. Зная о равенстве скоростей прямой и обратной реакции в состоянии равновесия, можно вывести математическое уравнение для определения константы равновесия - K_p (для газообразных компонентов) или K_c (для растворов реагирующих веществ) и понять различие и связь между ними. Далее следует рассмотреть с термодинамических позиций значения функций состояния равновесной системы – энтропии и свободной энергии. Также необходимо вспомнить принцип Ле-Шателье о возможности смещения химического равновесия в ту или иную сторону, меняя следующие факторы: концентрацию исходных реагентов или продуктов реакции, давление для газообразных веществ и температуру.

Изучение фазовых равновесий лучше всего начать с определений гомогенной и гетерогенной системы, фазы, компонента, фазового перехода. Этот материал лучше рассматривать, обращаясь к первой теме курса: агрегатные состояния вещества. Далее следует разобрать понятия фазового равновесия и числа степеней свободы. Следует подробно изучить правило фаз Гиббса, используя его на практике при расчете числа степеней свободы при фазовых переходах и фазовых равновесиях.

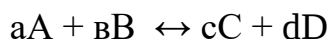
Краткий теоретический материал

Равновесным состоянием называют такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени. Устойчивое равновесное состояние характеризуется:

- неизменностью состояния системы при сохранении внешних условий;
- подвижностью равновесия: самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения воздействия, вызывающего отклонение системы от положения равновесия;

- динамическим характером равновесия: сохранением его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
- различием в достижении равновесного состояния для самопроизвольных и несамопроизвольных процессов;
- минимальным значением энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца).

В основе учения о химическом равновесии реакций лежит закон действующих масс. Запишем в общем виде уравнение обратимого химического процесса:



Химическое равновесие численно выражается константами равновесия - постоянными величинами для данной температуры. Если количества реагирующих веществ выразить через равновесные концентрации, то константа равновесия будет выглядеть следующим образом:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.1.)$$

Уравнение (3.1.) – уравнение химического равновесия или математическое выражение закона действующих масс применительно к обратимым реакциям. Если в реакции участвуют газообразные вещества, то действующие массы выражают через их парциальные давления:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.1a)$$

В условиях равновесия при данной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений для газообразных веществ) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, постоянно.

Между константами K_c и K_p существует связь:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}, \quad (2.2)$$

где $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ – разность стехиометрических коэффициентов или изменение числа молей в результате реакции. Если же реакция идет без изменения числа молекул ($\Delta n=0$), то

$$K_p = K_c$$

На химическое равновесие можно воздействовать и смещать его в нужном направлении, т.е. изменять выход продуктов реакции. Изучение явлений химического равновесия позволило Ле-Шателье сформулировать принцип смещения химического равновесия: *Если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.*

Смещение химического равновесия в основном определяется:

- концентрацией реагирующих веществ;
- давлением, если реагирующие вещества находятся в газообразном или парообразном состоянии;
- температурой, при которой происходит химический процесс.

Причиной смещения химического равновесия при изменении концентрации, давления реагирующих веществ или температуры процесса является нарушение равенства скоростей прямой и обратной реакций. Это смещение будет продолжаться до тех пор, пока скорости этих реакций снова не сравняются.

Влияние концентрации: увеличение концентрации веществ приводит к смещению равновесия в сторону увеличения расхода тех компонентов (или компонента), концентрация которых увеличивается.

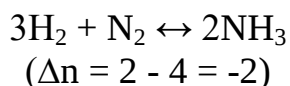
Влияние давления (для газообразных веществ): смещение равновесия при изменении давления зависит от изменения числа молей (Δn) в процессе реакции. При $\Delta n = 0$ смещение равновесия при увеличении или уменьшении давления не произойдет.

При $\Delta n \neq 0$, равновесие смещается следующим образом:

а) если процесс идет с увеличением числа молей продуктов реакции - $\Delta n > 0$, то увеличение давления приведет к смещению равновесия в сторону образования исходных веществ, а уменьшение давления – в сторону продуктов реакции;

б) если процесс идет с уменьшением числа молей продуктов реакции - $\Delta n < 0$, то увеличение давления приведет к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, а уменьшение давления – в сторону исходных веществ.

Так для реакции образования аммиака:



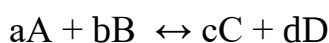
увеличение давления в системе приведет к смещению равновесия в сторону продукта реакции – аммиака - и, соответственно, к большему его выходу.

Влияние температуры: увеличение температуры системы приведет к смещению равновесия в сторону эндотермической реакции:

а) если реакция экзотермическая (идет с выделением тепла), увеличение температуры системы приведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ; уменьшение температуры (например, отвод тепла от системы) – смещение равновесия в сторону продуктов реакции.

б) если реакция эндотермическая (идет с поглощением тепла), увеличение температуры системы приведет к смещению равновесия в сторону продуктов реакции; уменьшение температуры – в сторону образования исходных веществ.

Рассмотрим состояние химического равновесия с точки зрения термодинамических функций состояния. Пусть реакция



протекает при постоянной температуре. Начальное 1 и конечное состояние 2 этой системы определяется следующим образом. Состояние 1 соответствует а моль А и b моль В; их парциальные давления будут P_A и P_B при температуре Т. Состоянию 2 соответствует с моль С и d моль D; их парциальные давления – P_C и P_D при той же температуре Т.

Изменение свободной энергии (Гиббса или Гельмгольца) этой реакции равно:

$$\Delta G_T = G_T(\text{состояние 2}) - G_T(\text{состояние 1})$$

Поскольку газы предполагаются идеальными, для каждого состояния свободная энергия равна сумме свободных энергий различных компонентов:

$$G_T(\text{состояние 1}) = aG_T(P_A) + bG_T(P_B);$$

$$G_T(\text{состояние 2}) = cG_T(P_C) + dG_T(P_D);$$

Значения свободных энергий начального и конечного состояний определяют согласно соотношению:

$$G_T^P = G_T^0 + RT \ln P$$

Опуская математические преобразования, покажем, что зная температуру процесса и значения парциальных давлений реагентов и продуктов реакции, при использовании таблиц термодинамических данных можно определить изменение свободной энергии ΔG_T данного химического процесса:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.3)$$

Таким образом, мы получаем связь между изменением свободной энергии системы и константой равновесия процесса:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p \quad (2.4)$$

Т.к. ΔG_T^0 - изменение свободной энергии в стандартных условиях постоянно, то при равновесии получим:

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K_p \quad (2.5)$$

или

$$K_p = e^{\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad (2.6)$$

Фазовые равновесия

Вещества, входящие в термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом, образуя одну или несколько фаз. Систему, состоящую из нескольких фаз, называют гетерогенной, а равновесие, устанавливающееся в такой системе, - гетерогенным или фазовым равновесием.

Фаза (Ф) – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами во всех точках. По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Система может состоять из одного или нескольких компонентов. **Компонентом** системы называют индивидуальное химическое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать отдельно от нее.

Химически индивидуальные вещества, образующие данную систему и способные существовать самостоятельно, называются составными частями. Например, раствор хлорида натрия в воде состоит из двух составных частей: молекул воды и молекул хлорида натрия. Установлено, что в физических системах (где отсутствуют химические реакции) число компонентов равно числу составных частей системы, а в химических системах число компонентов всегда меньше числа составных частей на число обратимых химических взаимодействий, протекающих в данной системе.

Состояние системы характеризуется числом степеней свободы (вариантностью). **Число степеней свободы (С) в равновесной системе** – это число независимых термодинамических параметров (температура, давление, концентрация), определяющих состояние системы, которые можно до известного предела изменять, не нарушая равновесия в системе (т.е. без изменения числа фаз в системе). Если $C = 1$, то система моновариантна, при $C = 2$ система бивариантна, при $C = 3$ – система – трехвариантна.

Правило фаз Гиббса: В равновесной системе сумма чисел фаз и степеней свободы равна числу компонентов, увеличенному на два:

$$\begin{aligned} \Phi + C &= K + 2, \text{ или} \\ C &= K - \Phi + 2, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где Φ – число фаз;

C – число степеней свободы;

K – количество компонентов.

Следствие из правила фаз: каждая новая фаза уменьшает, а каждый новый компонент увеличивает число степеней свободы данной равновесной системы. Для конденсированных систем (давление для которых мало влияет на состояние равновесия), а также в случае влияния на систему только температуры, правило фаз Гиббса выражается уравнением:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (2.8)$$

Решение типовых задач

Задача 1: В системе $A \text{ (г.)} + 2B \text{ (г.)} = C \text{ (г.)}$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06 \text{ моль/л}$; $[B] = 0,12 \text{ моль/л}$; $[C] = 0,216 \text{ моль/л}$. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение: Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K_c = \frac{C_C}{C_A \cdot C_B^2}$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K_c = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что согласно уравнению реакции, из 1 моля А и 2 молей В образуется 1 моль С. Поскольку по условию задачи в каждом литре образовалось 0,216 моля, то при этом было израсходовано 0,216 молей вещества А и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моля вещества В. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$\begin{aligned} [A_0] &= 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л;} \\ [B_0] &= 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Задача 2: В каком направлении сместится равновесие в системах:

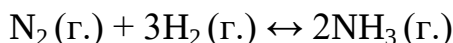
1. $2\text{CO(г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_2\text{(г)} \quad \Delta H = -566 \text{ кДж}$
2. $\text{N}_2 \text{ (г)} + \text{O}_2 \text{ (г)} \leftrightarrow 2\text{NO (г)} \quad \Delta H = 180 \text{ кДж}$

- а) при понижении температуры;
- б) при повышении давления?

Решение. Согласно принципу Ле-Шателье понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции. Таким образом,

- а) в первой реакции равновесие сдвинется в сторону прямой реакции, а во второй - в сторону обратной реакции;
- б) при повышении давления равновесие смещается в сторону меньших объемов. Следовательно, в первой реакции равновесие сместится в сторону прямой реакции. Во второй реакции число молей газов не изменяется в процессе реакции, поэтому изменение давления не вызывает смещения равновесия.

Задача 3: Вычислите свободную энергию - ΔG процесса:



при температуре 50°C и при условии, что равновесные парциальные давления газов равны: $P_{\text{N}_2} = 5,0 \text{ атм}$; $P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ атм}$; $P_{\text{NH}_3} = 0,10 \text{ атм}$. Определите возможность самопроизвольного протекания процесса.

Решение: Свободная энергия будет определяться уравнением (3.4):

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Для расчета ΔG^0 процесса, необходимо воспользоваться табличными данными стандартных значений ΔG^0 для исходных веществ (прил.1). Вспомним, что для простых веществ ΔG^0 равно 0:

$$\Delta G_{N_2(z)} = 0 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta G_{H_2(z)} = 0 \text{ кДж / моль}$$

Для продукта реакции – NH_3 :

$$\Delta G_{\text{NH}_3(z)} = -16,64 \text{ кДж / моль}$$

Определим ΔG^0 по уравнению:

$$\Delta G^0 = (\sum \Delta G^0_{\text{прод}}) - (\sum \Delta G^0_{\text{исх}})$$

$$\Delta G^0 = (2 \cdot (-16,64) - 0) = -33,28 \text{ кДж/моль или } -33280 \text{ Дж.}$$

Рассчитаем свободную энергию при температуре 50°C или 323 K :

$$\Delta G_{323} = -33280 + 8,314 \cdot 323 \ln \frac{0,1^2}{5,0 \cdot 2,0^3} = -55553 \text{ Дж}$$

Т.к. ΔG_{323} имеет отрицательное значение «-55,55 кДж», делаем вывод о самопроизвольном протекании процесса в данных условиях.

Задача 4: Определить число степеней свободы в системе частично замерзшей воды.

Решение: В системе существует равновесие: лед $\leftrightarrow$ вода $\leftrightarrow$ пар, поэтому система имеет три фазы и одну составную часть. Так как эта система физическая, то число составных частей равно числу компонентов, т.е. система однокомпонентна. Отсюда по уравнению Гиббса (3.7.) находим число степеней свободы:

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Система безвариантна. Это значит, что такая система может существовать только при строго определенных условиях ($T = 0,01^\circ\text{C}$ и $P = 6,1 \text{ гПа}$).

Задача 5: Жидкий расплав, состоящий из 40% кадмия и 60% висмута, при 144°C находится в равновесии с кристаллами кадмия и висмута. Сколько степеней свободы имеет эта система?

Решение: Жидкий расплав и кристаллы кадмия и висмута образуют три фазы. Число компонентов – 2: кадмий и висмут. Система конденсированная, поэтому расчет степеней свободы необходимо вести по уравнению (3.8):

$$C = 2 - 3 + 1 = 0$$

Следовательно, система безвариантна.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения обратимым и необратимым процессам.
2. В каких случаях обратимые реакции протекают до конца? Объясните это с точки зрения закона действующих масс.
3. Что означает состояние химического равновесия? Как можно определить, что в системе наступило химическое равновесие?

4. Как смещается химическое равновесие при изменении температуры, концентрации, давления?
5. Каков смысл константы равновесия в математическом выражении. Может ли константа равновесия быть равной единице?
6. Выразите математически K_p для следующих реакций:
 - а) $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_g$;
 - б) $2\text{HgO} \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$;
 - в) $2\text{Cu} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuO}$.
7. Напишите уравнение, связывающее свободную энергию ΔG^0 и константу равновесия K_p .
8. Дайте формулировку правила фаз, напишите уравнение и укажите условия, при которых это уравнение справедливо.
9. Как делят равновесные системы на основе: а) числа степеней свободы; б) количества компонентов?
10. Дайте определения понятиям «фаза», «составные части системы», «компонент», «степень свободы равновесной системы».
11. Укажите точно условия, при которых справедлива формула

$$\Phi + C = K + 2$$
12. Напишите уравнения правила фаз для конденсированных систем и для систем, состояние которых определяется четырьмя параметрами.
13. Определите число степеней свободы в период затвердевания сплава, состоящего из двух металлов, образующих одну кристаллическую структуру.
14. Определите, какое наибольшее число фаз может находиться в равновесной системе, состоящей из воды и сахара.

ТЕМА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1 ЭЛЕКТРОХИМИЯ ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Электрическая проводимость растворов. Удельная и эквивалентная электрическая проводимость. Число переноса и абсолютная скорость движения иона. Подвижность ионов. Связь электрической проводимости и степени электрической диссоциации. Закон Кольрауша. Электрохимический ряд напряжений металлов. Окислители и восстановители. Электродные процессы. Стандартный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Гальванические элементы. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента. Электролиз: процессы на катоде и аноде расплавов и водных растворов. Перенапряжение. Выход по току. Законы Фарадея.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рассмотрение данного раздела начните с изучения понятия электрической проводимости растворов. Определите связь этой величины с сопротивлением проводника (вещества) и выведите единицы ее измерения. Сравните два понятия: удельная и эквивалентная электрическая проводимость, их связь и единицы измерения. Разберитесь, почему с увеличением разбавления раствора электролита эквивалентная электрическая проводимость возрастает и стремится к предельному значению. Также следует понять, каким образом измерение электрической проводимости может быть использовано для определения степени и константы электрической диссоциации.

Следует уяснить, что в растворах электролитов доля электричества, переносимая каждым ионом, носит название числа переноса. Числа переноса аниона n_a и катиона $n_k = 1 - n_a$ зависят от скорости движения ионов в направлении электрического поля. Ознакомьтесь с определениями абсолютной скорости движения иона и подвижности иона и единицами их измерения. Разберитесь закон Кольрауша: каким образом взаимосвязаны величины эквивалентной электрической проводимости раствора и подвижности катиона и аниона, входящих в электролит.

Изучение работы гальванических элементов начните с понятия стандартного электродного потенциала элемента и электродного потенциала полуреакции. Вспомните, что окислительно-восстановительные процессы протекают с передачей электронов от восстановителя к окислителю и их можно использовать для превращения химической энергии в электрическую, и обратно. Также вспомните, что электродный потенциал металла определяется его положением в электрохимическом ряду напряжений. Разберитесь, что в соответствии с уравнением Нернста потенциал полуреакции определяется стандартным значением E^0 (приложение 4), температурой, числом переносимых электронов и соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Уясните, что процессы превращения энергии происходят на границе электрод (электронный проводник) – раствор электролита (ионный проводник) и заключаются в передаче электрона с электрода на ион в растворе или обратно.

Следует запомнить, что на аноде (отрицательном электроде) происходит окисление ионов, на катоде (положительном электроде) – восстановление ионов. Научитесь составлять гальванические элементы и рассчитывать для них значение ЭДС. Гальванический элемент записывают следующим образом: слева анод, справа катод; между ними пишут соединенные солевыми мостиками растворы электролитов, в которые опущены электроды, например:



Разберитесь, каким образом ЭДС гальванического элемента (E) связана с изменением энергии Гиббса (ΔG) химической реакции, протекающей в этом

элементе. Также, исходя из известного значения ЭДС элемента, следует научиться рассчитывать значение константы равновесия и равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм. Уясните, что по знаку E° и ΔG можно судить о возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной химической реакции.

Рассмотрите возможность протекания несамопроизвольных окислительно-восстановительных реакций под воздействием внешнего источника тока – электролиз расплавов и растворов электролитов. Изучите, что при пропускании постоянного электрического тока через электролит на электродах протекают химические реакции: на аноде – окисление ионов, на катоде – восстановление. Подробнее остановитесь на катодных и анодных процессах, протекающих при электролизе растворов электролитов. Разберитесь, почему во многих случаях на электродах регистрируют выделение газообразных водорода и кислорода, и каким образом это связано с окислением – восстановлением воды.

Изучите законы Фарадея, которые определяют соотношение между массой продукта, образующегося на электроде, и количеством электричества (электрическим зарядом), пропущенным через электролит.

Краткий теоретический материал

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий переход химической энергии в электрическую и обратно, а также свойства растворов электролитов и движение ионов под действием электрического поля. Переход химической энергии в электрическую осуществляется в электрохимических (гальванических) элементах и аккумуляторах. В процессе *электролиза* электрическая энергия переходит в химическую энергию.

Электрическая проводимость растворов

Электрическая проводимость определяет способность веществ проводить электрический ток и является величиной, обратной сопротивлению. Единица измерения электрической проводимости в системе СИ – сименс (См, S) величина обратная Ому.

$$\text{См} = \text{Ом}^{-1}$$

Сопротивление проводника выражается уравнением:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.1)$$

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

Тогда электрическая проводимость G :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \sigma \cdot \frac{S}{l} \quad (3.2)$$

где σ – удельная электрическая проводимость проводника.

Удельной электрической проводимостью раствора электролита называют электрическую проводимость столба раствора длиной 1 м, площадью поперечного сечения 1 м². В СИ она измеряется в См/м.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (3.3)$$

Для вычисления удельной электрической проводимости нужно знать постоянную сосуда C' , которая равна отношению расстояния между электродами (l) и площади электродов (S):

$$C' = \frac{l}{S} \quad (3.4)$$

Постоянную сосуда определяют, измерив сопротивление раствора, для которого известна удельная электрическая проводимость. Тогда

$$C' = R \cdot \sigma \quad (3.5)$$

Эквивалентной электрической проводимостью называют электрическую проводимость столба раствора длиной 1 м, с такой площадью поперечного сечения, чтобы между электродами помещался объем раствора, содержащий количество вещества эквивалента в 1 моль. Она обозначается λ и измеряется в См·м²/моль.

Эквивалентная электрическая проводимость связана с удельной электрической проводимостью соотношением:

$$\lambda = \sigma \cdot V, \quad (3.6)$$

где V – объем раствора (разбавление), м³.

Так как $V = 1/c$, где c – молярная концентрация эквивалента растворенного вещества, моль/м³, то

$$\lambda = \frac{\sigma}{c} \quad (3.7)$$

С увеличением разбавления раствора эквивалентная электрическая проводимость возрастает и стремится к предельному значению λ_{∞} , называемому эквивалентной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении.

Измерение электрической проводимости может быть использовано для определения степени электрической диссоциации α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (3.8)$$

Используя уравнение (5.8), можно рассчитать константу диссоциации электролита:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)V} \quad (3.9)$$

Так как для слабых электролитов λ мала, и в знаменателе формулы (3.9) ею можно пренебречь, тогда

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2 V} \quad (3.10)$$

В растворах электролитов доля электричества, переносимая каждым ионом, носит название *числа переноса* и обозначается n . Числа переноса аниона n_a и катиона $n_k = 1 - n_a$ зависят от скорости движения ионов в направлении электрического поля.

Абсолютной скоростью движения иона (v) называется путь (м), проходимый ионом за 1 с, при падении напряжения электрического поля 1 В на 1 м, и измеряется в м²/В·с.

Произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея, F , равное 96485 Кл, называется подвижностью иона (L):

$$L_a = v_a \cdot F; \quad L_k = v_k \cdot F \quad (3.11)$$

Подвижность иона имеет одинаковую размерность с эквивалентной электрической проводимостью.

Согласно *закону Кольрауша* эквивалентная электрическая проводимость раствора при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона и аниона, входящих в электролит:

$$\lambda_{\infty} = L_a + L_k = (v_a + v_k)F \quad (3.12)$$

Электродные процессы. Гальванические элементы

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится *гальванический элемент*. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25°C, характеризует *стандартный электродный потенциал металла*, обозначаемый обычно как E^0 . Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов* (табл.5.1).

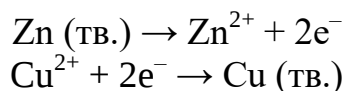
Таблица 3.1.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ															
Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺

Возможность протекания любой окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях обусловлена рядом причин: температурой, природой окислителя и восстановителя, кислотностью среды, концентрацией веществ, участвующих в реакции и т.д. Учесть все эти факторы бывает трудно, но, помня о том, что любая окислительно-восстановительная реакция протекает с переносом электронов от восстановителя к окислителю, можно установить критерий возможности протекания такой реакции. Количественной характеристикой окислительно-восстановительных процессов являются нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей (или *стандартные потенциалы электродов*) (прил. 4). А количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является *положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления или, другими словами, положительное значение ЭДС реакции*.

Одновременно в приложении 4 приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, измеренные и для неметаллических систем, находящихся в равновесном состоянии по отношению к нормальному водородному электроду.

Процессы превращения электрической энергии в химическую и обратно происходят на границе электрод (электронный проводник) – раствор электролита (ионный проводник) и заключаются в передаче электрона с электрода на ион в растворе или обратно. Так окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в элементе Даниэля, можно представить в виде совокупности двух полуреакций:



Цинковый электрод называется *анодом*; на нем происходит окисление (потеря электронов). Медный электрод называется *катодом*; на нем происходит восстановление (присоединение электронов). Элемент записывается так, чтобы слева был отрицательный электрод:



Тот факт, что внешний ток (т.е. поток электронов) течет от анода к катоду, означает, что между двумя электродами имеется разность потенциалов или *электродвижущая сила* (ЭДС) элемента. Скачки потенциала отдельных электродов неопределенны. Можно определить лишь ЭДС элемента.

Используя табличные данные (прил.4), получаем значение ЭДС для элемента Даниэля при 298 К и при одинаковых концентрациях CuNO_3 и ZnNO_3 :

		$E^\circ, \text{В}$
на аноде:	$\text{Zn (тв.)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,76
на катоде:	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (тв.)}$	+0,34
суммарная реакция:	$\text{Zn (тв.)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu (тв.)}$	+1,10

Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли, зависит от ее концентрации (активности) и выражается уравнением:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (3.13)$$

где E° – стандартный потенциал, т. е. электродный потенциал металла при активности его ионов в растворе, равной единице; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура по абсолютной шкале; F – число Фарадея, равное 96485 Кл; n – заряд катиона; a – активность ионов металла.

Подставив числовые значения R и F в это уравнение и заменив натуральный логарифм десятичным, получим при 25 °С (298 К):

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a \quad (3.14)$$

ЭДС элемента E будет равна разности электродных потенциалов:

$$E = E_1 - E_2,$$

где E_1 – потенциал положительного электрода в элементе, а E_2 – отрицательного.

Выразив величину электродного потенциала через уравнение (3.14), получим:

$$E = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg a_1 - \left(E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg a_2 \right) \quad (3.15)$$

Если заряды ионов одинаковы: $n_1 = n_2 = n$, то уравнение (5.15) принимает вид:

$$E = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (3.16)$$

ЭДС электрохимического элемента (E) связана с изменением энергии Гиббса (ΔG) химической реакции, протекающей в этом элементе, уравнением:

$$\Delta G = -nFE \quad (3.17)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея равное заряду 1 моля электронов (96485 Кл или 1 фарадей). Соотношение между свободной энергией Гиббса и концентрацией определяется уравнением

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K, \quad (3.18)$$

где K – константа равновесия реакции.

Используя уравнение (5.18), можно получить зависимость ЭДС электрохимического элемента (E) от концентрации:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (3.19)$$

Здесь E – наблюдаемая ЭДС элемента, а E° – ЭДС, которая наблюдалась бы, если бы все реагенты и продукты реакции характеризовались активностью, равной единице в их стандартных состояниях. Это зависимость получила название *уравнения Нернста*.

При 298 К уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \lg K \quad (3.20)$$

По знаку E° можно судить о возможности самопроизвольного протекания химической реакции. Реакция идет самопроизвольно слева направо, если $E^{\circ} > 0$.

Электролиз

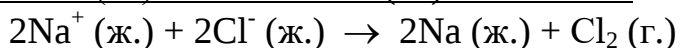
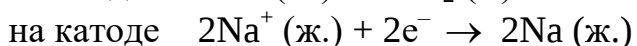
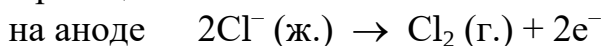
При пропускании постоянного электрического тока через электролит на электродах протекают химические реакции разложения расплава электролита на составляющие его элементы:



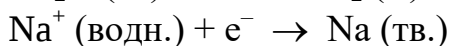
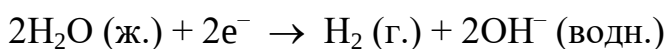
Такие процессы, осуществляемые при помощи внешнего источника электрической энергии, называются реакциями электролиза и проводятся в электролитических ячейках (электролизерах).

Согласно ионной теории электролиза, прохождение постоянного электрического тока через электролит осуществляется с помощью ионов. На электродах происходит перенос электронов к ионам либо от них. Поэтому процессы, протекающие на электродах, могут рассматриваться как восстановительные или окислительные полуреакции. На аноде всегда осуществляется окислительная полуреакция: анионы теряют электроны и разряжаются, превращаясь в нейтральные частицы. На катоде всегда осуществляется восстановительная полуреакция: катионы приобретают электроны и разряжаются, превращаясь в нейтральные частицы.

В случае электролиза хлорида натрия в электролизере протекают следующие реакции:



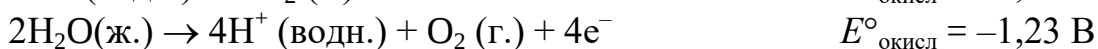
Состав продуктов электролиза зависит от условий проведения процесса. Так натрий нельзя получить электролизом водного раствора NaCl, потому что вода восстанавливается легче, чем Na^{+} (водн.):



$$E^{\circ}_{\text{восст}} = -0,83 \text{ В}$$

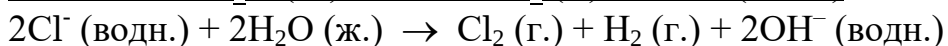
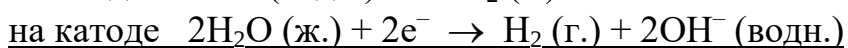
$$E^{\circ}_{\text{восст}} = -2,71 \text{ В}$$

Следовательно, при электролизе водного раствора NaCl на катоде вместо Na должен выделяться H₂. В этом случае на аноде возможно окисление Cl⁻ или H₂O:



Хотя стандартные окислительные потенциалы отличаются друг от друга не слишком сильно, но из их сравнения следует, что H₂O должна окисляться с большей легкостью, чем Cl⁻. Однако для осуществления реакции иногда требуется намного более высокое напряжение, чем то, которое указывают электродные потенциалы. Дополнительное напряжение, необходимое для проведения электролиза, называется перенапряжением.

Электроосаждению металлов соответствуют низкие значения перенапряжения, но перенапряжения, соответствующие выделению газообразного водорода или газообразного кислорода, обычно весьма значительны. В рассматриваемом примере перенапряжение, необходимое для образования H₂, настолько велико, что Cl⁻ окисляется легче, чем H₂O. По этой причине при электролизе водных растворов NaCl образуются H₂ и Cl₂, если только концентрация Cl⁻ не слишком низка; при этом протекают следующие реакции:



По электродным потенциалам можно устанавливать минимальное напряжение, необходимое для проведения электролиза. Для образования H₂ и Cl₂ из раствора при стандартных условиях требуется минимальное напряжение 2,06 В.

$$E^\circ = E^\circ_{\text{окисл}} (\text{Cl}^-) + E^\circ_{\text{восст}} (\text{H}_2\text{O}) = -1,23 \text{ В} + (-0,83 \text{ В}) = -2,06 \text{ В}$$

Вычисленное выше напряжение (ЭДС) имеет отрицательное значение, т.е. рассматриваемый процесс является несамопроизвольным и должен проводиться за счет внешнего источника энергии.

На практике приходится вычислять выход по току. Выходом по току называется отношение массы фактически выделенного при электролизе вещества к массе вещества, которое должно было бы выделиться согласно законам Фарадея. Выход по току η обычно выражается в процентах.

Законы Фарадея. Эти законы определяют соотношение между массой продукта, образующегося на электроде, и количеством электричества (электрическим зарядом), пропущенным через электролит.

Первый закон Фарадея гласит, что масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству пропущенного электричества. Количественной мерой электрического заряда является единица фарадей. Фарадей – это заряд, который несет на себе один моль электронов или один моль однозарядных ионов.

$$1 \text{ фарадей} = 96\,500 \text{ Кл/моль} = \text{заряд } 1 \text{ моля электронов} =$$

= заряд $6,022 \cdot 10^{23}$ электронов;
 $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Математическое выражение первого закон Фарадея имеет вид:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t, \quad (3.21)$$

где m – масса выделившегося вещества, кг; Q – количество прошедшего электричества, Кл; I – сила тока, А; t – время, с; k – коэффициент пропорциональности – масса вещества, выделившегося из раствора на электродах при пропускании через него количества электричества 1 Кл.

Второй закон Фарадея гласит, что для разряда одного моля какого-либо иона на электроде необходимо пропустить через электролит такое число фарадеев заряда, которое равно числу элементарных зарядов на этом ионе.

Математическое выражение второго закон Фарадея имеет вид:

$$k = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{z} \quad (3.22)$$

где; F – постоянная фарадея, M – молекулярная масса иона, z – заряд иона.

Математическое выражение, объединяющее оба закона Фарадея, будет иметь вид:

$$m = (1/F) \cdot QM / z = (1/F) \cdot It / z \quad (3.23)$$

Решение типовых задач

Задача 1. Параллельные платиновые электроды с площадью поверхности $2,15 \text{ см}^2$ ($2,15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$), находящиеся на расстоянии 10 см ($10 \cdot 10^{-2} \text{ м}$) друг от друга, помещены в раствор гидроксида калия, имеющего концентрацию 0,1 М при 18 °С. Если к электродам приложить разность потенциалов (U) в 5 В, то через раствор пойдет ток силой (I) 22,9 мА ($22,9 \cdot 10^{-3} \text{ А}$). Найдите величину удельной и эквивалентной электрической проводимости раствора.

Решение. Определяем сопротивление раствора гидроксида калия, пользуясь законом Ома: $U = IR$.

$$R = \frac{U}{I} = \frac{5}{22,9 \cdot 10^{-3}} = 218,3 \text{ Ом.}$$

По формуле (5.3) находим удельную электрическую проводимость:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{218,3 \cdot (2,15 \cdot 10^{-4})} = 2,13 \text{ См/м.}$$

Вычисляем эквивалентную электрическую проводимость, пользуясь уравнением (5.7):

$$\lambda = \frac{\sigma}{c} = \frac{2,13}{0,1 \cdot 10^3} = 0,0213 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль, или } 213 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль.}$$

Задача 2. Удельная электрическая проводимость раствора КОН концентрацией 10% при 18 °С равна 0,3124 См/см, а плотность его 1,113 г/см³. Эквивалентная электрическая проводимость раствора данного вещества при бесконечном разбавлении равна 217,5 См·см²/моль. Вычислите кажущуюся степень диссоциации КОН и концентрацию гидроксид-иона в растворе.

Решение: Находим молярную концентрацию раствора КОН:

$$c = \frac{0,1 \cdot 1,113 \cdot 10^3}{40 \cdot 10^{-3}} = 2,78 \text{ (моль/л)}, \text{ или } 2,78 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

Пользуясь формулой (5.7), определяем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda = \frac{0,3124 \cdot 10^3}{2,78 \cdot 10^{-3}} = 0,01123 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Вычисляем кажущуюся степень диссоциации из формулы (5.8):

$$\alpha = \frac{112,3}{217,5} = 0,516, \text{ т. е. } 51,6\%.$$

Находим концентрацию [ОН⁻]:

$$[\text{ОН}^-] = 2,78 \cdot 0,516 = 1,43 \text{ моль/л}.$$

Задача 3. Раствор хлорида калия концентрации 0,1 М имеет сопротивление 35,2 Ом. В той же измерительной ячейке раствор нитрата серебра концентрации 0,1 М имеет сопротивление 42,4 Ом. Зная, что электролитическая проводимость раствора хлорида калия равна $1,29 \cdot 10^{-1}$ См/см, вычислить: а) постоянную ячейки; б) электролитическую проводимость раствора нитрата серебра.

Решение.

а) Постоянную ячейки (отношение длины проводника к площади его поперечного сечения) находим из уравнения (5.3):

$$l/S = R \cdot \sigma = 35,2 \text{ Ом} \cdot 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

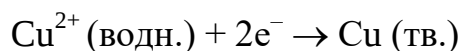
Поскольку 1 См = 1 Ом⁻¹, имеем

$$l/S = 45,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$$

б) Электролитическая проводимость раствора AgNO₃ концентрации 0,1 М определяется следующим образом:

$$\sigma = (l/S) \cdot (1/R) = (45,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}) \cdot (42,4 \text{ Ом}^{-1}) = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}.$$

Задача 4. С учетом того, что для гальванического элемента Zn–Cu $E^\circ = 1,10$ В, а окисление цинка характеризуется электродным потенциалом $E_{\text{окисл}} = 0,76$ В, вычислите $E^\circ_{\text{восст}}$ для процесса восстановления меди:



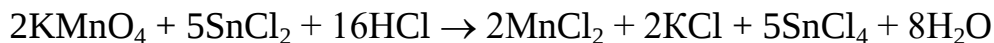
Решение.

$$E^{\circ}_{\text{элемента}} = E^{\circ}_{\text{окисл}} + E^{\circ}_{\text{восст}}$$

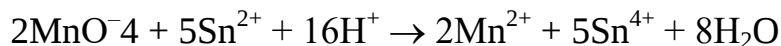
$$1,10 \text{ В} = 0,76 \text{ В} + E^{\circ}_{\text{восст}}$$

$$E^{\circ}_{\text{восст}} = 1,10 \text{ В} - 0,76 \text{ В} = 0,34 \text{ В}.$$

Задача 5. Воспользовавшись значениями стандартных потенциалов (приложение 4), вычислите константу равновесия реакции:



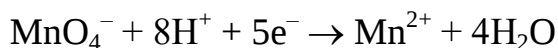
Решение. Напишем уравнение реакции в ионном виде:



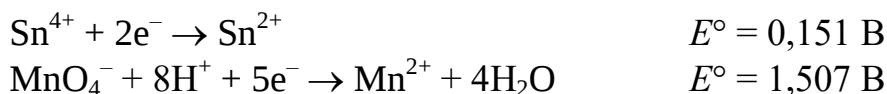
Если эта реакция протекает в гальваническом элементе, то на отрицательном электроде идет процесс окисления:



а на положительном – восстановления:



Константа химической реакции может быть вычислена по уравнению (5.18). В приложении 4 находим стандартные электродные потенциалы и вычисляем E° :



т.к. как в рассматриваемом элементе первая полуреакция протекает в противоположном направлении меняем знак E° :

$$E^{\circ} = 1,507 - 0,151 = 1,356 \text{ В}$$

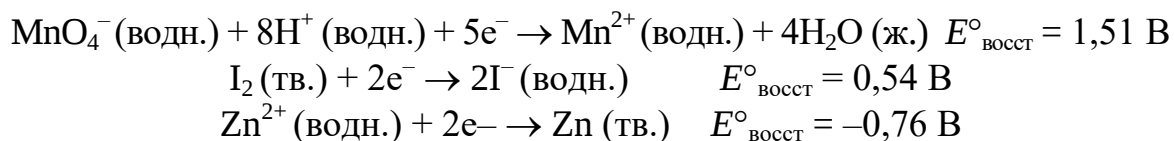
так как в реакции участвуют 10 электронов $n = 2 \cdot 5 = 10$:

$$\lg K = \frac{10 \cdot 1,356}{0,059} = 230$$

Отсюда $K = 10^{230}$.

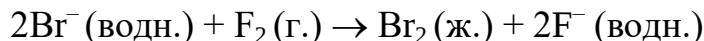
Задача 6. Пользуясь таблицей (прил. 4), определите, какое из перечисленных ниже веществ является наиболее сильным окислителем: MnO_4^- (в кислом растворе), I_2 (тв.), Zn^{2+} (водн.).

Решение. Наиболее сильным окислителем должно быть то вещество, которое легче всего восстанавливается. Следовательно, необходимо сравнить восстановительные потенциалы указанных веществ. Из таблицы (прил. 4) находим:

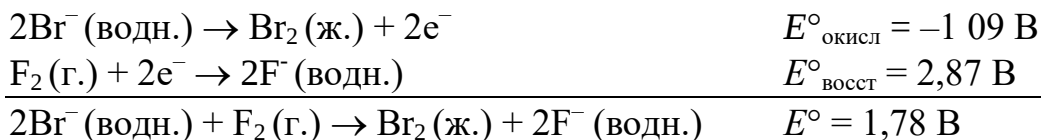


Поскольку для восстановления MnO_4^- характерен наибольший положительный восстановительный потенциал, из трех указанных веществ наиболее сильным окислителем является MnO_4^- .

Задача 7. Пользуясь стандартными электродными потенциалами, указанными в приложении 4, вычислите стандартное изменение свободной энергии ΔG° в реакции



Решение:



В данной реакции происходит перенос двух электронов, поэтому $n = 2$.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 1,78 = -344 \text{ кДж}$$

Заметим, что самопроизвольным реакциям соответствует отрицательное значение ΔG° , но положительное значение E° .

Задача 8. При прохождении электрического тока через разбавленный раствор серной кислоты в течение 10 мин выделился водород объемом 100 см^3 при 18°C и давлении $100,0 \text{ кПа}$. Вычислите силу тока.

Решение. Массу выделившегося водорода находим из уравнения состояния идеального газа и, подставив значения: $V = 100 \text{ см}^3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, $P = 100,6 \text{ кПа} = 1,006 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 291 \text{ К}$, $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $M(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$, получаем:

$$m = \frac{MPV}{RT} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,006 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 291} = 8,32 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$$

Силу тока находим из уравнения (5.21):

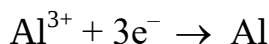
$$I = \frac{8,32 \cdot 10^{-6} \cdot 96500}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 600} = 1,34 \text{ А}$$

Задача 9. Вычислите количество алюминия, полученного за 1,0 час при электролизе расплавленного AlCl_3 током силой $10,0$ ампер.

Решение. Пользуясь соотношением $Q = It$, находим количество электричества:

$$Q = 10 \cdot 1 \frac{3600 \text{ с}}{1} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ Кл}$$

Полуреакция восстановления Al^{3+} описывается уравнением:



Количество выделенного алюминия зависит от числа пропущенных через электролизер электронов: 1 моль $\text{Al} \sim 3 F$. Поэтому можно записать:

$$m = \frac{3,6 \cdot 10^4 \cdot 27}{96500 \cdot 3} = 3,36 \text{ г}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Почему металлы и растворы проводят электрический ток? К проводникам какого рода относятся расплавы солей?
2. От каких факторов зависит электрическая проводимость растворов?
3. Что такое удельная электрическая проводимость? Что называется эквивалентной электрической проводимостью? Как она изменяется с разбавлением? Какое объяснение этого изменения дается для слабых и для сильных электролитов?
4. Как определить эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении сильных и слабых электролитов?
5. Что такое гальванический элемент? Как вычисляется электродвижущая сила гальванического элемента?
6. На каком из электродов, аноде или катоде, происходит окисление в любом электрохимическом элементе? На каком электроде происходит восстановление?
7. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в цепи в целом, для следующих гальванических элементов:
 - а) $\text{Mg} \mid \text{MgSO}_4 \parallel \text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$;
 - б) $\text{Zn} \mid \text{ZnCl}_2 \parallel \text{KCl}_{\text{насыщ.}} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$;
 - в) $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}$
 Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах.
8. Что такое стандартный водородный электрод? Напишите, какая идет на нем реакция, если он является: а) положительным и б) отрицательным электродом в элементе. Для какой цели он применяется?
9. Что представляет собой уравнение Нернста и как оно связывает напряжение гальванического элемента с концентрациями?
10. Что такое электролиз? Каково практическое значение электролиза?
11. Раствор, содержащий по 0,1 моль нитрата цинка, нитрата меди (II) и нитрата свинца (II), подвергается электролизу. В какой последовательности будут разряжаться ионы на катоде?
12. Можно ли получить любой металл при электролизе водного раствора его соли?
13. Какие процессы протекают у электродов при электролизе раствора хлорида меди (II) с платиновыми и с медными электродами?
14. Почему при электролизе расплава AlCl_3 и водного раствора AlCl_3 получаются разные продукты? Какие продукты образуются в каждом случае?
15. Сформулируйте законы Фарадея. Напишите и поясните уравнение, объединяющее оба закона.

16. Что такое выход по току? Почему введено это понятие?

3.2 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Понятие раствора. Классификация растворов. Способы выражения концентрации растворов. Растворы электролитов и неэлектролитов. Коллигативные свойства растворов. Закон Рауля. Понижение давления пара растворителя над раствором. Понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистыми растворителями. Осмос. Осмотическое давление. Электролитическая диссоциация. Степень и константа электролитической диссоциации. Закон Оствальда. Среда водных растворов электролитов. Буферные растворы. Гидролиз солей.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Рассмотрение данного раздела следует начинать с определения раствора как сложной системы, состоящей из нескольких компонентов. Разберите классификацию растворов в зависимости от степени концентрации растворенного компонента, агрегатного состояния составных частей раствора, способности растворов проводить электрический ток и наличия в них повышенной концентрации H^+ или OH^- ионов. Далее следует подробно изучить способы выражения концентраций растворов, т.к. без понимания определенной концентрации – молярной, моляльной, нормальной, процентной (массовой доли), мольной доли – нельзя приступить к выполнению задач контрольной работы по этому разделу.

Несомненно важным является изучение аддитивных физико-химических свойств растворов, т.к. называемых коллигативных свойств, которые определяются числом растворенных частиц: понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры кристаллизации (замерзания) растворов, повышение температуры кипения растворов и появление осмотического давления. Следует уяснить, что в случае растворов электролитов в результате диссоциации общее число частиц по сравнению с числом молекул возрастает в i раз, следовательно, в формулы для расчета физических характеристик – температуры кипения и кристаллизации, давления пара, осмотического давления - необходимо вводить изотонический коэффициент i , связанный со степенью диссоциации электролита – α . Разберите на конкретных примерах, как, применяя опытные данные вычисления коллигативных характеристик раствора, можно определить относительную молекулярную массу растворенного вещества.

Далее рассмотрите подробно, почему в растворах электролитов наряду с обычной концентрацией, пользуются активностью, т.е. условной (эффективной) концентрацией, в соответствии с которой она действует в химических процессах. Следует понять, что коэффициент активности иона - f , связываю-

щий кажущуюся (активность) и обычную концентрации, зависит от ионной силы раствора. Изучите, каким образом состав и концентрация раствора, заряд и природа находящихся в растворе ионов определяют величину ионной силы раствора.

В случае растворов слабых электролитов научитесь выводить зависимость константы диссоциации слабого электролита - K_o (приложение 3) от его степени диссоциации (закон Оствальда).

При изучении раздела о средах водных растворов электролитов следует вспомнить из общей и неорганической химии понятие ионного произведения воды - K_{H_2O} и возможность вычисления концентрации гидроксид-ионов OH^- , если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот, т.е. среду (рН-значение) водного раствора. Разберите, каким образом в зависимости от соотношения концентраций H^+ и OH^- - ионов различают три типа сред: нейтральную (рН = 7), щелочную (рН > 7) и кислую (рН < 7) среды.

Далее следует понять определение буферного раствора, привести примеры составления кислотных или щелочных буферных систем и научиться рассчитывать значение рН-среды буферного раствора.

Тема « гидролиз солей» также подробно описана в учебных пособиях по общей и неорганической химии. Напоминаем, что гидролиз – это процесс обменного взаимодействия соли с молекулами воды, в результате которого образуются слабые электролиты и что следствием такого взаимодействия является изменение значения рН водных растворов солей. Изучите подробно как следующие факторы: природа соли, концентрация раствора, температура влияют на степень гидролиза соли. Рассмотрите, какие типы солей могут подвергаться гидролизу, и каким образом тип соли меняет рН – значение водного раствора соли.

3.2.1. Понятие раствора. Классификация растворов Способы выражения концентрации растворов

Раствор – термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная из двух и более компонентов. В общем случае растворы состоят из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия. Раствор – менее упорядоченная система, чем растворитель и растворенное вещество по отдельности. По этой причине растворение сопровождается значительным увеличением энтропии. В соответствии с условием

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

при $\Delta S > 0$, энергия Гиббса $\Delta G < 0$, следовательно, процесс растворения является самопроизвольным.

Как правило, компонент, находящийся в большем количестве, называется *растворителем*, а в меньшем – *растворенным веществом*.

Размеры частиц в истинных растворах – менее 10^{-9} м (порядка размеров молекул). Истинные растворы делятся на идеальные разбавленные, идеальные концентрированные и неидеальные (реальные) растворы.

К *идеальным разбавленным растворам* относят растворы, в которых мольная доля растворителя близка к единице, а мольная доля растворенного вещества приближается к нулю. В таком растворе каждая молекула окружена большим количеством молекул растворителя и взаимодействует только с ними.

К *идеальным концентрированным* относят растворы веществ, близких по химическим и физическим свойствам. Между молекулами компонентов не происходит каких-либо взаимодействий химического характера.

Реальными называют растворы, которые не подчиняются законам идеальных растворов. Обычно они составлены из компонентов с различными свойствами, строением молекул и силами взаимодействия между молекулами компонентов.

В зависимости от агрегатного состояния различают следующие типы растворов (Г – газ, Ж – жидкость, Т – твердое вещество):

Г – Г (например, воздух)	Ж – Ж (раствор глицерина в воде)
Г – Ж (раствор кислорода в воде)	Т – Ж (раствор канифоли в спирте)
Г – Т (раствор водорода в палладии)	Т – Т (металлические и солевые сплавы)

Равновесный раствор, в котором при ограниченной растворимости компонентов и заданных внешних условиях концентрация одного из компонентов максимальна, называется *насыщенным*, а его концентрация называется *растворимостью* компонента. При концентрациях растворенного вещества, меньших его растворимости, раствор называется *ненасыщенным*. Раствор, переохлажденный таким образом, что концентрация растворенного вещества превышает его растворимость, называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы метастабильны, при внесении затравки или перемешивании возможно самопроизвольное выделение избытка пересыщающего компонента, что ведет к образованию новой жидкой или твердой фазы.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации молекул растворенных веществ различают два основных класса растворов: растворы *электролитов* и растворы *неэлектролитов*. В особый класс выделяют также растворы высокомолекулярных соединений, свойства которых существенно отличаются от свойств растворов низкомолекулярных веществ из-за больших различий в размерах молекул растворенного вещества и растворителя. Классификация растворов может быть основана также и на других признаках. Так, в зависимости от концентрации растворенного вещества различают растворы *концентрированные* и *разбавленные*; в зависимости от природы растворителя выделяют водные и неводные растворы; в зависимости от концентрации ионов H^+ и OH^- – кислые, нейтральные и щелочные (основные).

Концентрация растворов. Способы выражения концентрации растворов. Концентрация растворов определяется количеством растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя. В зависимости от способа измерения этих количеств (масса, объем, число молей) концентрация может быть выражена различными способами (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Способы выражения концентрации растворов

Название	Обозначение	Определения, способ расчета	Размерность
Массовая доля	ω	$\frac{m_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{m_i}{\Sigma m_i}$	безразмерная величина
Процентная концентрация	$\omega, \%$	Массовая доля, выраженная в процентах – число граммов растворенного вещества в 100 г раствора	%
Мольная доля (n – число молей соответствующего вещества)	X	$\frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$ Отношение числа молей соответствующего вещества к общему количеству молей всех веществ в растворе	безразмерная величина
Молярная концентрация (молярность)	C_m	$\frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$ число молей растворенного вещества в 1 л раствора	моль/л
Нормальная концентрация (нормальность)	C_n	$\frac{\varepsilon_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$ число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора	г-экв./л
Моляльная концентрация (моляльность)	C_m	$\frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{растворителя}}}$ число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя	моль/кг

3.2.2 Физико-химические свойства растворов неэлектролитов

Понятие электролита и неэлектролита. Водные растворы солей, кислот и оснований обладают способностью проводить электрический ток. Эта способность обусловлена диссоциацией веществ на ионы, которые и служат переносчиками электрического тока. В соответствии с их электропроводностью все соединения разделяют на электролиты – вещества, проводящие электрический ток, и неэлектролиты – вещества, не обладающие такой способностью.

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (коллигативные свойства), количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворителя и растворенного вещества. Рассмотрим эти свойства.

Понижение давления пара растворителя над раствором. Закон Рауля. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно отношению количества растворенного вещества к общему количеству растворителя и растворенного вещества, т.е. равно мольной доле растворенного вещества:

$$P_1 = X_1 P_0 \quad (3.24)$$

$$\Delta P = P_0 - P_1 = X_2 P_0 = P_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (3.25)$$

где P_1 – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором; P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; X_1 – мольная доля растворителя; X_2 – мольная доля растворенного вещества; n_1 – количество растворителя, моль; n_2 – количество растворенного вещества, моль.

Понижение температуры кристаллизации (замерзания) растворов. Жидкость замерзает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней такое же, как над кристаллами этого вещества. Так как давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, то разбавленный раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем растворитель. Для таких растворов Рауль нашел, что понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta T_3 = K \cdot C_m \quad (3.26)$$

где ΔT_3 – понижение температуры кристаллизации (замерзания) раствора, равное разности температур кристаллизации растворителя (T_0) и раствора (T) $\Delta T_3 = T_0 - T$; C_m – моляльность раствора, моль/кг; K – криоскопическая константа, называемая молярным понижением точки замерзания растворителя, К·кг/моль. Она численно равна понижению температуры кристаллизации раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества на 1 кг растворителя. Величина K зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Так как массы навесок (растворенного вещества – m_2 и растворителя – m_1) чаще выражают в граммах, то

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (3.27)$$

где M_2 – молярная масса растворенного вещества.

Тогда в полном виде понижение температуры кристаллизации будет выражено уравнением:

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}. \quad (3.28)$$

Применяя опытные данные определения температуры понижения кристаллизации раствора, эту формулу можно использовать для вычисления относительной молекулярной массы растворенного вещества (метод криоскопии).

Повышение температуры кипения растворов. Жидкость закипает при температуре, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным атмосферному давлению. Так как давление насыщенного пара растворов нелетучих или малолетучих веществ меньше давления насыщенного пара растворителя, то эти растворы кипят при более высокой температуре.

Для разбавленных растворов таких веществ Рауль установил, что повышение температуры кипения раствора *пропорционально* его моляльности:

$$\Delta T_k = E \cdot C_m \quad (3.29)$$

$$\Delta T_k = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (3.30)$$

где ΔT_k – повышение температуры кипения раствора, равное разности температур кипения раствора (T) и растворителя (T_0): $\Delta T_k = T - T_0$; C_m – моляльность раствора, моль/кг; M_2 – молярная масса растворенного вещества; E – эбуллиоскопическая константа, называемая молярным повышением точки кипения растворителя, К·кг/моль. Она численно равна повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества на 1 кг растворителя. Величина E зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Осмотическое давление. Явление перехода растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в более концентрированный называется *осмосом*. *Осмотическим давлением* называется то наименьшее давление, которое, помимо давления самого растворителя, необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя через мембрану, разделяющую раствор и растворитель, причем мембрана непроницаема для молекул растворенного вещества

Вант-Гофф установил, что осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется законам, аналогичным законам идеальных газов. Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно находилось в газообразном состоянии при заданной температуре и занимало бы объем раствора (*закон Вант-Гоффа*).

$$P_{\text{осм}} = C_m RT, \quad (3.31)$$

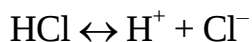
где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, Па; C_m – молярная концентрация раствора, моль/л; R – молярная газовая постоянная: $R = 8,314$ Дж/ (моль·К); T – абсолютная температура, К.

3.2.3. Электролиты. Электролитическая диссоциация

По своей природе все электролиты условно можно разделить на три группы: сильные, средней силы и слабые электролиты. Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом по электропроводности его 0,1 н раствора при температуре 25 °С значении степени электрической диссоциации. Электролиты средней силы диссоциируют частично, они имеют степень электролитической диссоциации от 3% до 30%. Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени, в растворах они находятся, в основном, в недиссоциированном состоянии (в молекулярной форме); для них степень электролитической диссоциации

меньше 3%.

Электролитическая диссоциация – это процесс распада молекул вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении. Процесс в электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением:



Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Главной причиной диссоциации в водных растворах является гидратация ионов. В растворах электролитов все ионы находятся в гидратированном состоянии.

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации. Поэтому свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворах частиц растворенного вещества (коллигативные свойства), такие как осмотическое давление, понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных по концентрации растворах неэлектролитов. Если в результате диссоциации общее число частиц возросло в i раз по сравнению с числом его молекул, то это должно быть учтено при расчете коллигативных свойств раствора. Формула для вычисления понижения давления пара растворителя - ΔP - приобретает в этом случае следующий вид:

$$\Delta P = P_0 \frac{in_2}{n_1 + in_2}, \quad (3.32)$$

где P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; n_1 – количество растворителя, моль; n_2 – количество растворенного вещества, моль; i – изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа.

Аналогично понижение температуры кристаллизации ΔT_3 и повышение температуры кипения ΔT_k раствора электролита находят по формулам:

$$\Delta T_3 = i \cdot K \cdot C_m \quad (3.33)$$

$$\Delta T_k = i \cdot E \cdot C_m, \quad (3.34)$$

где C_m – моляльность раствора, моль/кг; K и E – криоскопическая и эбуллиоскопическая константы соответственно, К·кг/моль.

Для вычисления осмотического давления (P) раствора электролита используют формулу:

$$P = i \cdot C_m \cdot RT \quad (3.35)$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита α соотношением:

$$i = 1 + \alpha(\kappa - 1)$$

или

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}, \quad (3.36)$$

где α – степень диссоциации электролита; k – число ионов, на которые распадается при диссоциации электролит (для KCl k равно 2, для CaCl₂ равно 3).

Таким образом, найдя по опытным данным ΔP , ΔT_k и др. можно вычислить степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение α выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие кажущейся степени диссоциации от единицы связано с *межионным взаимодействием* в растворе.

Силы межионного взаимодействия заметно проявляются даже при малой концентрации электролита. В результате ионы оказываются не вполне свободными в своем движении, и все свойства электролита, зависящие от числа ионов, проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита. Поэтому для описания состояния ионов в растворах электролитов пользуются, наряду с концентрацией ионов, их *активностью*, т.е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой она действует в химических процессах.

Активность иона a (моль/л) связана с его молекулярной концентрацией в растворе C_m соотношением:

$$a = f \cdot C_m, \quad (3.37)$$

здесь f – коэффициент активности иона, безразмерная величина. Коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, от заряда и природы иона, от других условий. Однако в разбавленных растворах ($C_m \leq 0,5$ моль/л) природа ионов слабо сказывается на значении его коэффициента активности. В общем случае можно считать, что коэффициент активности иона определяется *ионной силой раствора*, которая рассчитывается по уравнению:

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2, \quad (3.38)$$

где I – ионная сила раствора; C_i – концентрация каждого иона, присутствующего в растворе, моль/л; z_i – заряд каждого иона, присутствующего в растворе.

Приблизительно коэффициент активности иона f можно также вычислить по формуле:

$$\lg f = 0,5 z^2 \sqrt{I} \quad (3.39)$$

Слабые электролиты характеризуются степенью диссоциации – α , определяющей долю продиссоциировавших молекул и константой диссоциации (константой равновесия реакции диссоциации молекулы) (приложение 3).

Закон Оствальда выводит зависимость константы диссоциации слабого электролита от его степени диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}, \quad (3.40)$$

где α – степень диссоциации; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации; C – концентрация электролита в растворе, моль/л.

Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда упрощается. Поскольку в таких случаях $\alpha \ll 1$, то величиной α в знаменателе уравнения для $K_{\text{д}}$ можно пренебречь. При этом уравнение принимает вид:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C \quad (3.41)$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Среды водных растворов электролитов. Вода – слабый амфотерный электролит. Без учета гидратации ионов H^+ , уравнение диссоциации воды имеет вид:



Как видно из данного уравнения, концентрации ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- в воде одинаковы. При 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называется *ионным произведением воды* ($K_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – величина постоянная, и при температуре 25°C :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

В разбавленных водных растворах электролитов, как и в воде, произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- величина постоянная при данной температуре. Ионное произведение воды дает возможность для любого водного раствора вычислить концентрацию гидроксид-ионов OH^- , если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот.

Среду любого водного раствора можно охарактеризовать концентрацией ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^- .

В водных растворах различают три типа сред: нейтральную, щелочную и кислую.

1. Нейтральная среда – это среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. Кислая среда – это среда, в которой концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]; [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

3. Щелочная среда – это среда, в которой концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]; [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики сред растворов удобно использовать так называемый водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

реже используют $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$. В общем виде:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (3.42)$$

Для сильных кислот или оснований концентрация $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ равна значению молярной концентрации водного раствора кислоты или основания.

При расчете значения pH слабых кислот и слабых оснований в соответствии с законом Оствальда необходимо использовать табличное значение константы диссоциации кислоты и основания (прил.3):

а) для слабых кислот:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{к-ты}} = K_{\text{к-ты}} / \alpha = \sqrt{K_{\text{к-ты}} C_{\text{к-ты}}} \quad (3.43)$$

$$\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{к-ты}} + \text{p}C_{\text{к-ты}}) \quad (3.43a)$$

б) для слабых оснований:

$$\text{pH} = 14 - 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{осн.}} + \text{p}C_{\text{осн.}}) \quad (3.44)$$

Буферные растворы. Буферными называют растворы, поддерживающие постоянное значение pH среды при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. Как правило, это смеси слабых кислот и их солей (например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) или смеси слабых оснований и их солей ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Расчет pH буферных систем ведется по формулам:

Слабая кислота + соль:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{к-ты}} / C_{\text{соли}} \quad (3.45)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \text{p}C_{\text{к-ты}} - \text{p}C_{\text{соли}} \quad (3.45a)$$

Слабое основание и его соль:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{осн.}} / C_{\text{соли}} \quad (3.46)$$

$$[\text{H}^+] = 14 - (K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{осн.}} / C_{\text{соли}}) \quad (3.47)$$

$$\text{pH} = 14 - (\text{p}K_{\text{осн.}} + \text{p}C_{\text{осн.}} - \text{p}C_{\text{соли}}), \quad (3.47a)$$

где $K_{\text{к-ты}}$ и $K_{\text{осн.}}$ – константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания соответственно; $C_{\text{к-ты}}$, $C_{\text{осн.}}$, $C_{\text{соли}}$ – молярные концентрации кислоты, основания, соли соответственно, моль/л.

Буферной емкостью называется количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы величина pH изменилась на единицу.

Гидролиз солей. Это процесс обменного взаимодействия соли с молекулами воды, в результате которого образуются слабые электролиты. Следствием такого взаимодействия является изменение значения pH водных растворов солей. Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид-ионами OH^- или ионами водорода H^+ из молекул воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение (слабый электролит). Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо:



Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^- , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

Гидролиз – процесс обратимый для большинства солей. В состоянии равновесия только небольшая часть ионов соли гидролизуются. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза и константой гидролиза (константой равновесия реакции гидролиза). Степень гидролиза равна отношению числа гидролизированных молекул соли к общему числу растворенных молекул; рассчитывается, как правило, в процентах:

$$h = n/N \cdot 100\%, \quad (3.48)$$

где h – степень гидролиза; n – число молекул соли, подвергшихся гидролизу; N – общее число растворенных молекул соли.

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, повышении его температуры степень гидролиза увеличивается.

В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания гидролизу подвергаются только три типа солей:

- соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (K_3PO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3), подвергаются гидролизу по аниону. Анионы соли связывают ионы H^+ , образуя слабый электролит (кислоту); в растворе увеличивается концентрация свободных гидроксид-ионов OH^- . Поэтому раствор соли имеет щелочную реакцию $\text{pH} > 7$.

- соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием (CuCl_2 , ZnSO_4 , CoI_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), подвергаются гидролизу по катиону. Катион соли связывает гидроксид-ион OH^- воды, образуя слабый электролит (основание); в растворе появляется избыток ионов водорода H^+ . Среда раствора соли – кислая, $\text{pH} < 7$.

- соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой (NH_4CO_3 , NH_4CN), гидролизуются одновременно по катиону и аниону. Эти соли образованы катионом слабого основания, который связывает ионы OH^- из молекул воды и образует слабое основание, и анионом слабой кислоты, который связывает ионы H^+ из молекулы воды и образует слабую кислоту.

Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания, которые образуются в результате гидролиза.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием гидролизу не подвергаются (NaCl , KI , HBr , CsBr , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4).

Решение типовых задач

Задача 1. Хлорид кальция массой 20 г растворен в воде массой 230 г. Плотность раствора равна $1,05 \text{ г/см}^3$. Определить состав раствора: а) в массовых долях; б) в мольных долях; в) моляльную концентрацию раствора; г) молярную концентрацию раствора.

Решение:

а) Массовая доля хлорида калия будет равна:

$$\omega = \frac{m_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{раствора}}} = \frac{20}{20 + 230} = 0,08 \text{ или } 8\%$$

б) Определяем количество веществ – воды и KCl – в молях:

$$\begin{aligned} n(\text{KCl}) &= 20/M_{\text{KCl}} = 20/74,55 = 0,27 \text{ моль} \\ n(\text{H}_2\text{O}) &= 230/M(\text{H}_2\text{O}) = 230/18 = 12,77 \text{ моль} \end{aligned}$$

Мольные доли веществ определяем по уравнению:

$$X_i = \frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{n_i}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{KCl})}$$

$$X_{\text{KCl}} = \frac{0,27}{12,77 + 0,27} = 0,02$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{12,77}{12,77 + 0,27} = 0,98$$

Или так: $X_{\text{KCl}} = 1 - 0,98 = 0,02$.

в) Определяем моляльную концентрацию раствора. В 230 г воды или 0,23 кг растворено 0,27 моль KCl . Моляльность раствора определяем по уравнению:

$$C_m = \frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{m_{\text{растворителя}}};$$

$$C_m = 0,27 : 0,23 = 1,17 \text{ моль/кг}$$

г) Определяем молярную концентрацию раствора по уравнению:

$$C_M = \frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{V_{\text{раствора}}}$$

Масса раствора равна $230 + 20 = 250 \text{ г}$. Объем раствора равен отношению массы раствора к его плотности:

$$V = 250:1,05 = 238 \text{ мл или } 0,238 \text{ л}$$

Молярная концентрация раствора равна:

$$C_m = 0,27:0,238 = 1,13 \text{ моль/л.}$$

Задача 2. В водном растворе содержится азотная кислота массовой долей 16% и серная кислота массовой долей 40%. Определите мольные доли компонентов.

Решение: Из условия задачи и определения концентрации «массовая доля» ясно, что в водном растворе массой 100 г содержится 16 г HNO_3 , 40 г H_2SO_4 и 44 г ($100 - 16 - 40 = 44$) H_2O . Определяем количество моль каждого компонента раствора:

$$n(\text{HNO}_3) = 16:63 = 0,254 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40:98 = 0,408 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 44:18 = 2,444 \text{ моль.}$$

Определяем мольную долю каждого компонента в соответствии с уравнением:

$$X_i = \frac{n_{\text{растворенного вещества}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{n(\text{компонента})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{HNO}_3) + n(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$X_{\text{HNO}_3} = \frac{0,254}{0,254 + 0,408 + 2,444} = \frac{0,254}{3,106} = 0,818 \text{ или } 8,2 \%$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,408}{3,106} = 0,131 \text{ или } 13,1\%$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,444}{3,106} = 0,787 \text{ или } 78,7\%.$$

Задача 3. Определите давление пара раствора при 40°C , содержащего глюкозу массой 3,6 г в воде массой 250 г. Давление пара воды при той же температуре равно 73,74 гПа.

Решение. Согласно закону Рауля, давление пара над раствором определяется соотношением:

$$P_1 = X_1 P_0$$

Находим мольную долю растворителя, определив количества молей растворителя и растворенного вещества:

$$n_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3,6:M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 3,6:180 = 0,02 \text{ моль;}$$

$$n_1(\text{H}_2\text{O}) = 250:M_{\text{H}_2\text{O}} = 250:18 = 13,89 \text{ моль;}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{13,89}{13,89 + 0,02} = \frac{13,89}{13,91} = 0,998$$

$$P_1 = 0,998 \cdot 73,74 = 73,59 \text{ гПа.}$$

Задача 4. Определите температуру кристаллизации раствора, содержащего нафталин массой 0,8132 г в бензоле массой 25,46 г. Температура кристаллизации чистого бензола 5,5 °С, а криоскопическая константа для бензола равна 5,12 К·кг/моль.

Решение. Определим величину понижения кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем – ΔT_3 :

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

$$\Delta T_3 = \frac{5,12 \cdot 0,8132 \cdot 1000}{128 \cdot 25,46} = 1,277 \text{ °С}$$

Так как $\Delta T_3 = T_0 - T$, то $T = T_0 - \Delta T_3 = 5,5 - 1,277 = 4,223 \text{ °С}$.

Задача 5. Раствор, содержащий глюкозу массой 7,252 г в воде массой 200 г, замерзает при –0,378 °С. Криоскопическая постоянная воды равна 1,86 К·кг/моль. Определите относительную молекулярную массу глюкозы и относительную ошибку в процентах по сравнению с величиной, найденной в справочнике.

Решение. Выразим соотношение

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

через молекулярную массу растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{K \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot m_1}.$$

Подставляя значения из условий задачи, находим молекулярную массу глюкозы:

$$M_2 = \frac{1,86 \cdot 7,252 \cdot 1000}{0,378 \cdot 200} = 178 \text{ г/моль}.$$

По справочным данным находим, что относительная молекулярная масса глюкозы составляет 180 г/моль. Относительная ошибка в определении молекулярной массы составляет:

$$x = 100 - \frac{178}{180} 100 = 1,12\%.$$

Задача 6. Определите осмотическое давление раствора глицерина массовой долей 10% при 15 °С. Плотность раствора равна 1,023 г/см³.

Решение.

1) Для определения осмотического давления необходимо перейти к молярной концентрации. Молярная масса глицерина 92 г/моль, тогда число молей глицерина в 100 г раствора составляет $10/92 = 0,109$ моль. Объем 100 г раствора равен $100 \text{ г} / 1,023 \text{ г/мл} = 97,75 \text{ мл}$.

Определяем молярную концентрацию, составив пропорцию:

0,109 моль содержится в 97,75 мл раствора
 x моль глицерина — в 1000 мл раствора

$$x = C_m = 1,112 \text{ моль/л}$$

2) Переведем температуру в градусы Кельвина (288 К), молярную концентрацию в моль/м³ (1112 моль/м³). Определяем осмотическое давление по уравнению:

$$P_{\text{осм}} = C_m RT$$

$$P_{\text{осм}} = 1,112 \cdot 8,314 \cdot 288 = 26,62 \cdot 10^5 \text{ Па или } 2662 \text{ кПа.}$$

Задача 7. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при $-0,23^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnCl_2 .

Решение. Так как любая растворимая соль, в частности ZnCl_2 , является сильным электролитом, для решения воспользуемся формулой для определения понижения температуры кристаллизации раствора электролита, т.е. с учетом изотонического коэффициента:

$$\Delta T_3 = \frac{i \cdot K \cdot m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}.$$

Из этой формулы необходимо найти значение изотонического коэффициента i :

$$i = \frac{\Delta T_3 \cdot M_2 \cdot m_1}{K \cdot m_2 \cdot 1000}.$$

Подставляем в формулу разницу между значением температуры замерзания чистого растворителя и раствора ($\Delta T = 0,23$), молекулярную массу молекулы ZnCl_2 ($M = 136,3$), количества веществ в граммах растворителя и растворенного вещества m_1 и m_2 , значение криоскопической константы для воды $K = 1,86$:

$$i = \frac{0,23 \cdot 136,3 \cdot 125}{1,86 \cdot 0,85 \cdot 1000} = 2,48.$$

Зная i , а также число ионов, на которые распадается молекула хлорида цинка $\kappa = 3$, определим кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка, воспользовавшись формулой:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\kappa - 1}$$

$$\alpha = \frac{2,48 - 1}{3 - 1} = 0,74 \text{ или } 74\%.$$

Задача 8. Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO_4 и 0,01 моль/л MgCl_2 .

Решение. Ионную силу раствора рассчитываем по формуле (4.15):

$$I = 0,5(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^1) = 0,5(0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Коэффициент активности иона Mg^{2+} (и равный ему коэффициент активности иона SO_4^{2-}) находим по приближительной формуле:

$$\begin{aligned}\lg f &= -0,5z^2\sqrt{I} \\ \lg f &= -0,5 \cdot 4\sqrt{0,07} = -0,53 \\ f_{Mg^{2+}} &= 10^{-0,53} = 0,295\end{aligned}$$

Аналогично рассчитываем коэффициент активности иона Cl^- :

$$\begin{aligned}\lg f &= -0,5 \cdot 1\sqrt{0,07} = -0,13 \\ f_{Cl^-} &= 10^{-0,13} = 0,74.\end{aligned}$$

Теперь, пользуясь соотношением: $a = f \cdot C_M$, находим активность каждого иона или их эффективные концентрации в растворе:

$$\begin{aligned}a_{Mg^{2+}} &= 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л;} \\ a_{SO_4^{2-}} &= 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л;} \\ a_{Cl^-} &= 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Задача 9. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найдите константу диссоциации кислоты и значение pK .

Решение. Для нахождения искомых величин используем закон Оствальда:

$$\begin{aligned}K_\phi &= \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \\ K_\phi &= \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,32 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-5} \\ pK &= -\lg(1,77 \cdot 10^{-5}) = 4,75\end{aligned}$$

Задача 10. Вычислите концентрацию (моль/л) раствора некоторой слабой кислоты, если pH его равна 3,44, а степень диссоциации кислоты в этом растворе равна 3,66%.

Решение. Зная pH , легко определить концентрацию ионов $[H^+]$:

$$\begin{aligned}-\lg [H^+] &= 3,44 \\ [H^+] &= 10^{-pH} \\ [H^+] &= 10^{-3,44} = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Точную концентрацию слабой кислоты в водном растворе определяем, используя значение степени диссоциации, заданное в условии задачи – 3,66% или 0,0366:

$$\begin{aligned}C_{\text{к-ты}} &= [H^+]/\alpha \\ C_{\text{к-ты}} &= 3,63 \cdot 10^{-4} / 0,0366 = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение раствора. Укажите основные признаки растворов. Какие силы действуют между молекулами в растворе?
2. Приведите известную классификацию растворов, положив в основу агрегатное состояние веществ. Поясните примерами.
3. Что такое концентрация раствора. Перечислите и поясните основные способы выражения концентрации растворов.
4. Поясните, чем массовая доля компонента в растворе отличается от его мольной доли.
5. От каких факторов зависит давление насыщенного пара жидкости?
6. Объясните, почему давление насыщенного пара раствора нелетучего вещества меньше давления насыщенного пара растворителя. Сформулируйте закон Рауля, напишите его математическое выражение и поясните его.
7. Что называется температурой кристаллизации (замерзания) раствора? Объясните, почему растворы затвердевают при другой температуре, чем растворитель. Сформулируйте закон Рауля для понижения температуры кристаллизации раствора.
8. Объясните принцип определения молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии, эбуллиоскопии.
9. Дайте определение электролита. По какому принципу проведено разделение электролитов на сильные и слабые? Поясните сущность теории электролитической диссоциации Аррениуса. Что такое гидратация/сольватация ионов в растворе?
10. Какие силы действуют между ионами в растворе? Что такое ионная сила раствора и какими факторами она определяется?
11. Поясните, почему в растворах сильных электролитов, реальная концентрация не соответствует эффективной (кажущейся), согласно которой ионы вступают в химические реакции. Что такое активность ионов?
12. Почему кажущаяся (эффективная) степень диссоциации даже очень сильного электролита может отличаться от единицы?
13. С какой целью при расчете коллигативных свойств растворов электролитов необходимо вводить новую величину – изотонический коэффициент?
14. Каким образом изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита и числом ионов, на которые диссоциирует данный электролит?
15. Что такое ионное произведение воды? Какие вы знаете среды водных растворов электролитов? От каких факторов зависят численные значения сред водных растворов электролитов?
16. Почему расчет концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах слабых кислот и оснований необходимо производить с учетом степени и константы диссоциации этих веществ?

17. Дайте понятие буферного раствора и его буферной емкости. Приведите примеры буферных растворов, поддерживающих кислую, нейтральную или щелочную среду. Укажите практическую значимость буферных растворов. Как рассчитать количества веществ (например, кислоты и ее соли) для составления буферного раствора с определенным значением pH?
18. Что такое гидролиз? Какие вещества подвергаются данной реакции? Как изменится значение pH раствора, если в нем присутствует гидролизующееся вещество? Поясните, что такое степень и константа гидролиза определенной реакции.

ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Скорость реакции с точки зрения химической термодинамики. Химическая кинетика. Основной постулат химической кинетики. Молекулярность и порядок химической реакции. Математическое выражение закона действующих масс через константу скорости для реакций нулевого, первого, второго, третьего порядка. Период полупревращения вещества. Факторы, определяющие скорость химической реакции: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, наличие катализатора, величина поверхности раздела для гетерогенных систем. Уравнение Вант-Гоффа; температурный коэффициент Вант-Гоффа. Константа скорости реакции и ее размерность для реакций различного порядка. Уравнение Аррениуса. Энергия активации реакции. Катализ: гомогенный, гетерогенный, ферментативный.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении данной темы вспомните из общей и неорганической химии понятие скорости химической реакции и математическое выражение для расчета скорости реакции гомогенных и гетерогенных систем (основной постулат химической кинетики - закон действующих масс). Вспомните также, что основными факторами, определяющими скорость химической реакции, являются: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, наличие катализатора и величина поверхности соприкосновения для гетерогенных систем.

В курсе физической и коллоидной химии студенты должны ознакомиться с новыми понятиями химической кинетики: молекулярностью и порядком химической реакции, периодом полураспада (полупревращения) вещества. Разберите подробно запись математических выражений для расчета константы скорости реакции нулевого, первого, второго, третьего порядка. Попробуйте самостоятельно вывести размерность константы скорости для реакций различного порядка.

Вспомните уравнение Вант-Гоффа, выражающее зависимость скорости химической реакции от температуры. Также разберите уравнение Аррениуса, в котором важно увидеть связь константы скорости реакции, температуры и энергии активации реакции.

Остановитесь подробно на понятии «катализ». Следует различать следующие его виды: гомогенный (реагирующие вещества и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии) и гетерогенный (реагирующие вещества и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях). Разберите, каким образом катализатор сохраняет свой состав и количество после участия в реакции. Изучите роль катализатора в снижении энергии активации реакции. Особое внимание уделите понятиям: специфический катализ, ферментативный катализ.

Краткий теоретический материал

Принципиальную возможность протекания той или иной химической реакции предсказывает химическая термодинамика ($\Delta G < 0$). Однако далеко не все термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. *Химическая кинетика* устанавливает законы, определяющие скорость химических процессов, выясняет роль различных факторов, влияющих на скорость и определяющих механизмы реакций. Зная законы кинетики и механизмы реакций, можно управлять химическими процессами. От скорости химической реакции зависит выход продуктов, т. е. производительность труда и аппаратуры.

Скорость химической реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

В общем случае скорость химической реакции определяется как производная концентрации реагирующего вещества по времени при постоянном объеме системы:

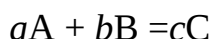
$$v = -dc/dt, \quad (4.1)$$

где v – скорость, выраженная убылью концентрации (c) реагирующего вещества; t – время.

Если скорость химической реакции выразить через концентрацию одного из продуктов реакции (концентрация продуктов увеличивается), то

$$v = dc/dt \quad (4.2)$$

Согласно *закону действующих масс*, скорость химической реакции



определяется выражением

$$v = kC_A^a C_B^b, \quad (4.3)$$

где C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ; k – константа скорости реакции. Это выражение называется *основным постулатом химической кинетики*.

Физический смысл константы скорости k можно установить, если принять концентрации всех реагирующих веществ равными единице. Тогда,

$$v = k, \quad (4.4)$$

т.е. константа скорости химической реакции – это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Константа скорости, как и скорость, зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависит от концентрации. По известным величинам k сравнивают скорости различных реакций.

Молекулярность химической реакции определяется числом молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции. По молекулярности различают одномолекулярные, двухмолекулярные и трехмолекулярные реакции.

Порядок реакции – сумма показателей степеней концентраций всех реагентов, входящих в уравнение скорости реакции. Реакции могут быть:

первого порядка ($v = kc$);
 второго порядка ($v = kc^2$),
 третьего порядка ($v = kc^3$),
 а также нулевого и дробного порядка.

Период полупревращения (период полураспада) *реакции* – время, необходимое для того, чтобы концентрация реагента стала равна половине исходного значения.

Кинетическое уравнение выражает зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

Кинетическое уравнение для необратимой реакции *нулевого* порядка:

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_0 - C), \text{ размерность } k_0 \text{ [моль/(л·с)]}. \quad (4.5)$$

Период полупревращения для необратимой реакции нулевого порядка пропорционален начальному количеству вещества:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}. \quad (4.6)$$

Кинетическое уравнение для необратимой реакции *первого* порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ размерность } k_1 \text{ [с}^{-1}\text{], [мин}^{-1}\text{]}. \quad (4.7)$$

Период полупревращения для необратимой реакции первого порядка, не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2 \quad (4.8)$$

Кинетическое уравнение для необратимой реакции *второго* порядка:

$$k_{II} = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}, \text{ размерность [л/(моль·с)]}. \quad (4.9)$$

Период полупревращения для необратимой реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ:

$$t_{1/2}^{II} = \frac{1}{k_{II}} \frac{C_0 - \frac{1}{2}C_0}{C_0 \cdot \frac{1}{2}C_0} = \frac{1}{k_{II} C_0} \quad (4.10)$$

Зависимость скорости реакции от температуры. Ориентировочную зависимость скорости реакции от температуры определяет уравнение Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.11)$$

где v_{t_1} и v_{t_2} - скорости химической реакции при температуре соответственно t_1 и t_2 ; γ – температурный коэффициент реакции.

Из уравнения Вант-Гоффа вытекает связь константы скорости и температуры: повышение температуры на 10° (10 K) увеличивает константу скорости реакции в 2–4 раза:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (4.12)$$

Уравнение Аррениуса связывает константу скорости реакции с частотным фактором A , энергией активации E_a и температурой T :

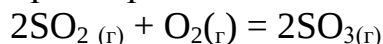
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{или} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4.13)$$

Катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав. В зависимости от агрегатного состояния участвующих в реакции веществ и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Специфичность катализаторов заключается в том, что они проявляют активность лишь в отношении одной реакции или узкой группы реакций. Особенно специфично действие биологических катализаторов – ферментов. Ферменты катализируют превращения лишь отдельных химических соединений, даже если в реакционной смеси находится большое число сходных по строению изомеров данного вещества.

Решение типовых задач

Задача 1. Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем реакционного сосуда в три раза?

Решение. До изменения объема закон действия масс для реакции выражен уравнением:

$$v = k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2].$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастает в три раза. Следовательно:

$$v'' = k(3[\text{SO}_2])^2(3[\text{O}_2]) = 27k[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2].$$

Сравнивая выражения для v и v'' , находим, что скорость реакции возрастет в 27 раз.

Задача 2. При изучении реакции разложения ацетона в газовой фазе были получены следующие экспериментальные данные:

$P_{\text{нач. торр.}}$	250	300	500
$t_{1/2}, \text{ мин.}$	23,8	24,0	23,9

Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение. Период полураспада в пределах ошибки измерений не зависит от начальной концентрации ацетона в смеси, что характерно для реакций *первого* порядка. Согласно уравнению (6.8)

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{2,3 \cdot 0,301}{23,9} = 0,029 \text{ мин}^{-1}.$$

Задача 3. Вещество A смешано с веществами B и C в равных концентрациях ($C_0 = 1$ моль/л). Через 1000 секунд осталось 50% вещества A . Сколько вещества A останется через 2000 секунд (реакция первого порядка)?

Решение. Для необратимой реакции первого порядка, используя уравнение (6.8), находим константу скорости реакции:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k_1 = \frac{2,3 \lg 2}{1000} = \frac{2,3 \cdot 0,301}{1000} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

По уравнению для реакции первого порядка (6.7), находим:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}; \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{A} \% ; \quad k_1 t = \ln \frac{100}{A}$$

$$1,386 = 2,3 \cdot \lg 100/A; \quad \lg 100/A = 0,602; \quad 100/A = 4; \quad A = 25\%$$

Задача 7. Часто высказывается утверждение, что при температурах, близких к комнатной, скорость реакции удваивается при повышении температуры на

10 °С. Вычислите энергию активации реакции, скорость которой при повышении температуры от 27 до 37 °С возрастает в два раза.

Решение. Согласно уравнению (6.13) $k = Ae^{-E_a/RT}$; по условиям задачи:

$$k_2/k_1 = 2.$$

Следовательно:
$$2 = \frac{Ze^{-E_a/RT_2}}{Ze^{-E_a/RT_1}}.$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$\ln 2 = 0,693 = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1} \right), \quad \text{где } T_1 = 300 \text{ К и } T_2 = 310 \text{ К},$$

откуда
$$E_a = \frac{0,693 \cdot 8,314 \cdot (300 \cdot 310)}{310 - 300} = 5,36 \cdot 10^4 \text{ кДж/моль}.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под термином «скорость химической реакции»? Чем отличаются два термина – «скорость химической реакции» и «скорость химической реакции по данному веществу»?
2. В каких единицах измерения выражается скорость химической реакции?
3. Может ли скорость реакции быть отрицательной величиной? Что означает запись: $W = -dC_A/dt$ для реакции $A \rightarrow B$?
4. Как формулируется основной постулат химической кинетики? Каков физический смысл константы скорости реакции?
5. Что называется порядком реакции по веществу и общим (полным) кинетическим порядком реакции? Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным?
6. От каких факторов зависит порядок данной реакции? Может ли порядок измениться в ходе реакции?
7. Укажите размерности констант скоростей реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Можно ли сравнивать константы скорости реакций разных порядков?
8. Поясните термин «молекулярность» реакции. Почему молекулярность реакций не превышает трех? В чем различие понятий «порядок» и «молекулярность» химической реакции? Может ли молекулярность быть больше или меньше порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
9. Какую информацию о химической реакции можно получить из зависимости концентрации реагирующего вещества от времени?
10. Что означает термин «период полураспада»? Можно ли его применять к реакциям второго и третьего порядков?
11. Как влияет температура на скорость химических реакций?
12. Объясните смысл понятия «энергия активации». Как энергия активации связана с зависимостью скорости реакции от температуры?

ТЕМА 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Поверхностные явления. Термодинамика поверхностных явлений. Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Сорбция: адсорбция и абсорбция, физическая и химическая адсорбция. Понятия: адсорбент, адсорбат. Адсорбция на гладких поверхностях и пористых твердых адсорбентах. Уравнения изотермы адсорбции: Фрейндлиха, Лэнгмюра, Гиббса. Капиллярная конденсация. Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте. Влияние на величину адсорбции природы адсорбента и адсорбата, концентрации адсорбата, природы растворителя. Избирательная адсорбция. Адгезия и когезия. Гидрофобность и гидрофильность поверхностей. Поверхностно-активные вещества.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучение раздела начните с понятия «поверхностная энергия» (обратитесь к теме I). Следует разобраться, в каком случае происходит возрастание поверхностной энергии, и какое существует математическое выражение, связывающее поверхностное натяжение и площадь поверхности. Уясните, какие поверхностные явления с точки зрения химической термодинамики могут протекать самопроизвольно.

Ознакомьтесь с новым явлением – *сорбция* и разберите термины: адсорбция, адсорбент, адсорбат, абсорбция, физическая адсорбция, химическая адсорбция. Подробно изучите зависимость величины адсорбции на твердом теле - адсорбенте от давления газообразного вещества – адсорбата, которая выражается изотермой адсорбции (эмпирическим уравнением) Фрейндлиха. Обратите внимание, что применение уравнения Фрейндлиха ограничено малыми давлениями адсорбата и что более удовлетворительную количественную характеристику адсорбции, как при низких, так и при высоких давлениях адсорбируемого вещества дает уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Изучите возможность графического определения констант и величины адсорбции, входящих в уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Также следует разобраться, в каких случаях на твердых поверхностях возможен переход от процесса адсорбции к капиллярной конденсации.

Подробно изучите реализацию адсорбции из растворов на твердом адсорбенте. Заметьте, что в этом случае для расчета величины адсорбции также применяют уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра, заменив давление равновесной молярной концентрацией вещества в растворе. Внимательно разберите факторы, определяющую величину адсорбции из растворов на твердом адсорбенте: природу и величину поверхности адсорбента, природу растворенного вещества и растворителя.

Определите сущность избирательной адсорбции. Обратите внимание, что при избирательной ионной адсорбции важное значение имеют природа,

заряд, валентность и радиус адсорбируемого иона. При изучении данного подраздела вновь следует обратиться к теме I и вспомнить термины: смачиваемость, гидрофильность и гидрофобность поверхности, а также заучить новые: адгезия и когезия.

Далее следует рассмотреть процесс самопроизвольной адсорбции на границе раствор – газ. Запомните, что поверхностное натяжение раствора σ почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 и что для снижения поверхностного натяжения растворителя применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Разберите роль ПАВ на конкретных примерах.

Краткий теоретический материал

При рассмотрении поведения молекул поверхностного слоя жидкости на границе с газом (см. тема I) было показано, что находящиеся на этой поверхности молекулы обладают запасом потенциальной энергии – поверхностной энергией. С увеличением поверхности возрастает и поверхностная энергия. Поверхностная энергия возрастает и при таком процессе как дробление твердого тела в газе или жидкости, которое сопровождается увеличением поверхности раздела фаз.

Если дробление одной фазы в другой идет в изотермических условиях и при постоянном объеме, то изменение энергии поверхности равно изменению изохорно-изотермического потенциала:

$$F = \sigma \cdot S, \quad (5.1)$$

где F – поверхностная энергия, Н·м, или изохорно-изотермический потенциал;

σ – поверхностное натяжение, Н/м;

S – площадь поверхности, м².

Согласно второму закону термодинамики самопроизвольно идут те процессы, при которых изохорно-изотермический потенциал – F – уменьшается. В гетерогенных системах возможным путем уменьшения F является сокращение поверхности. Так как поверхность твердых тел самопроизвольно сокращаться не может (является постоянной величиной), самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии может быть результатом снижения поверхностного натяжения σ при поглощении молекул или растворенного вещества поверхностью твердого тела.

Явление поглощения твердым или жидким телом веществ из внешней среды называется *сорбцией*. Сорбция, происходящая только на поверхности тела, называется адсорбцией. Если же поглощение происходит всем объемом поглотителя, то такое явление называется абсорбцией. Силы взаимодействия адсорбента и адсорбата, определяющие адсорбцию, различны, и обычно рассматривают два крайних случая, когда адсорбция характеризуется физическими (ван-дер-ваальсовыми) либо химическими взаимодействиями.

Адсорбция может идти на поверхности раздела следующих фаз: газ-твердое тело, раствор – твердое тело, газ – раствор, жидкость - раствор. Адсорбцию выражают в молях поглощенного вещества (адсорбата) на квадратный метр поглотителя (адсорбента). Однако поверхность поглотителя найти труднее, чем его массу, поэтому часто адсорбцию выражают в моль/кг, а адсорбцию газов – в кубических метрах на килограмм.

Адсорбция газов твердыми адсорбентами. Величина адсорбции зависит от природы адсорбата и адсорбента, от температуры и от давления газа адсорбата. Зависимость адсорбции от давления газообразного вещества выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = a \cdot P^{\frac{1}{n}}, \quad (5.2)$$

где x – количество адсорбата в молях или объем в м³; m – масса поглотителя (адсорбента), кг; P – давление, Па; a и n – константы, характерные для данного процесса адсорбции ($n > 1$).

Так как это уравнение справедливо только при постоянной температуре, то его называют *изотермой адсорбции*. Константы a и n в уравнении Фрейндлиха могут быть определены графическим способом. С этой целью уравнению логарифмируют:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg P. \quad (5.2a)$$

Далее в логарифмических координатах строят график изотермы адсорбции: по оси абсцисс откладывают логарифмы равновесных давлений $\lg P$, а по оси ординат – логарифмы адсорбции $\lg x/m$. Изотерма представляет собой прямую линию (рис. 7.1).

Если же эту прямую продолжить до пересечения ее с осью ординат, то она на ней отсечет отрезок, равный $\lg a$. Если $\lg P = 0$, то $\lg \frac{x}{m} = \lg a$. Тангенс же угла наклона этой прямой к оси абсцисс есть значение $1/n$.

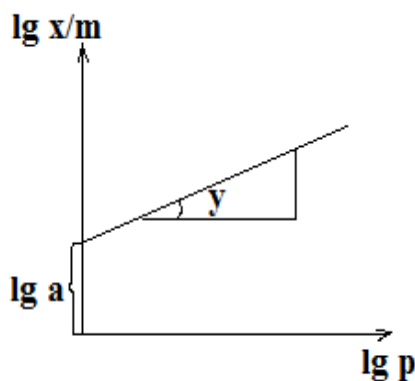


Рис. 7.1. Логарифмическая изотерма адсорбции Фрейндлиха

Однако уравнение Фрейндлиха неприменимо в области малых и больших давлений адсорбируемого вещества. Сравнительно удовлетворительную количественную характеристику адсорбции, как при низких, так и при высоких давлениях адсорбируемого вещества дает уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, выведенное на основании молекулярно-кинетической теории:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{P + b}, \quad (5.3)$$

где Γ – количество адсорбируемого вещества (моль) единицей поверхности поглотителя; Γ_{∞} – количество адсорбируемого вещества в молях при полном насыщении единицы поверхности; P – давление; b – константа адсорбционного равновесия.

Для определения Γ_{∞} и b графическим способом необходимо уравнение Лэнгмюра привести к линейному виду. С этой целью единицу делят на обе части уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{b}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}. \quad (5.3a)$$

Если на оси абсцисс отложить величину $1/P$, а на оси ординат $1/\Gamma$, то на графике получится прямая линия (рис. 7.2). Из преобразованного уравнения Лэнгмюра следует, что если $1/P = 0$, то $1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty}$.

Следовательно, если прямую линию графика продолжить до пересечения с осью ординат, то отрезок ОА на оси ординат будет равен $1/\Gamma_{\infty}$. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс есть значение $b/\Gamma_{\infty} \cdot \operatorname{tg} \varphi = b/\Gamma_{\infty} = BC/AC$.

Определив графическим методом константу Γ_{∞} , константу b теперь можно также рассчитать из уравнения Лэнгмюра.

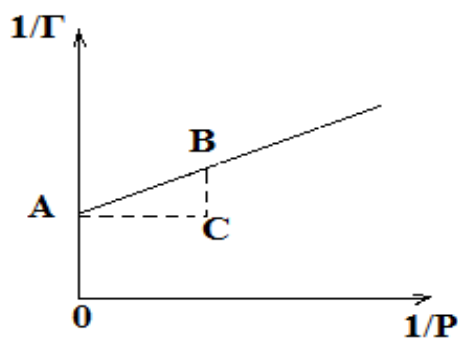


Рис. 7.2. Графическое определение констант Γ_{∞} и b , входящих в уравнение адсорбции Лэнгмюра.

Капиллярная конденсация. Капиллярная конденсация в самом начале может рассматриваться как адсорбционный процесс. Однако при сорбции паров на твердых пористых адсорбентах процесс может перейти в капиллярную конденсацию. Адсорбируясь на стенках пор (капилляров) сорбента, пар

конденсируется в жидкость. Если жидкость хорошо смачивает поверхность твердого тела, самые тонкие капилляры заполняются жидкостью, образующей вогнутый мениск. Давление насыщенного пара над вогнутым мениском всегда меньше давления пара над плоской поверхностью жидкости и поэтому пар начнет конденсироваться над вогнутым мениском и капилляры заполняются жидкостью.

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте – процесс более сложный, чем адсорбция газов. Растворы, как минимум, являются двухкомпонентными системами, состоящими из растворенного вещества и растворителя. При адсорбции твердым телом из раствора в уравнениях Фрейндлиха и Лэнгмюра давление P заменяют величиной равновесной молярной концентрации C :

$$\frac{x}{m} = a \cdot C^{\frac{1}{n}}; \quad (5.26)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C+b}. \quad (5.36)$$

Если же адсорбция какого-либо вещества происходит на поверхности раствора, то это приводит к изменению поверхностного натяжения. Количественное соотношение между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора определяется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}, \quad (5.4)$$

где Γ – адсорбция – избыток растворенного вещества, моль/м²;

C – молярная концентрация растворенного вещества в растворе, моль/л;

R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; σ – поверхностное натяжение, Н/м.

Для приближенных расчетов $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ можно заменить на выражение:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}.$$

Тогда

$$\Gamma = -\frac{C_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}. \quad (5.5)$$

Из уравнения следует, что если с увеличением концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение уменьшается, то адсорбция положительна. Если же растворенное вещество поверхностное натяжение повышает, то адсорбция отрицательная.

Адсорбция из растворов определяется не только силами взаимодействия между молекулами растворенного вещества и адсорбента, но и взаимодействием растворитель – адсорбент и растворитель – растворенное вещество. Если растворенное вещество – электролит, то процесс адсорбции

осложняется еще и тем, что в этом случае адсорбируются ионы, несущие электрический заряд.

Большое влияние на адсорбцию из растворов оказывают природа адсорбента, природа растворителя и природа растворенного вещества.

Природа адсорбента. Все адсорбенты можно разбить на два типа: гидрофильные, которые хорошо смачиваются водой (песок, глина, пористое стекло) и гидрофобные, которые не смачиваются водой, но смачиваются неполярными органическими жидкостями (активированный уголь, тальк). Большое значение имеет пористость адсорбента: чем меньше поры, тем больше поверхность сорбента и его адсорбционная активность.

Природа растворителя. Жидкости, хорошо смачивающие поверхность твердых тел, обычно имеют небольшое поверхностное натяжение. Из всех применяемых растворителей вода имеет самое большое поверхностное натяжение; поверхностное натяжение органических растворителей значительно ниже. Поэтому, как правило, адсорбция лучше идет из водных растворов и хуже из растворов с органическими растворителями.

Природа растворенного вещества. В общем случае можно сказать, что гидрофобные адсорбенты должны лучше адсорбировать органические *дифильные* (состоящие из двух частей: полярной и неполярной) вещества из водных растворов; гидрофильные адсорбенты должны лучше адсорбировать их из неполярных или слабополярных растворителей.

При адсорбции электролитов твердыми адсорбентами наблюдается *избирательная адсорбция*: преимущественная адсорбция катиона или аниона. Величина избирательной адсорбции определяется следующими факторами: природой адсорбента, природой ионов, их валентностью, радиусом и степенью гидратации. Чем больше валентность иона, тем лучше его адсорбция; из ионов одинаковой валентности лучше адсорбируется ион наибольшего радиуса; наличие гидратной оболочки препятствует адсорбции.

Адсорбция на границе раствор – газ. В случае данного вида адсорбции поверхностная энергия самопроизвольно уменьшается благодаря снижению поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение раствора σ почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

Решение типовых задач

Задача 1. Вычислите величину адсорбции аргона на угле при $-78,3^\circ\text{C}$ в $\text{м}^3/\text{кг}$ (приведенным к нормальным условиям), если давление аргона равно $1,01 \cdot 10^5$ Па, $a = 4,83 \cdot 10^{-5}$ $\text{м}^3/\text{кг}$, $1/n = 0,6024$.

Решение. Для расчета применяем уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. Подставляя опытные данные задачи в уравнение, рассчитываем величину адсорбции:

$$\frac{x}{m} = a \cdot p^{\frac{1}{n}};$$

$$\frac{x}{m} = 4,83 \cdot 10^{-5} \cdot (1,01 \cdot 10^5)^{0,6024} = 0,06 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Задача 2. Вычислите величину адсорбции азота слюдой при температуре 90 К в м³/кг (приведенных к температуре 20 °С и давлению 1,013·10⁵ Па), если давление азота равно 3173 Па, $\Gamma_{\infty} = 0,0385$ м³/кг, $b = 847$.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением изотермы Лэнгмюра. Подставляя в уравнение опытные данные, находим величину адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{p + b}$$

$$\Gamma = 0,0385 \frac{3173}{3173 + 847} = 0,0304 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Задача 3. Исходя из следующих данных адсорбции азота на слюде при 90 К (приведенных к температуре 20 °С и давлению 1,013·10⁵ Па), графическим методом определите константы a и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

$P, \text{Па}$	530,0	990,0	1730,0	2370,0	4530,0
$x/m, \text{м}^3/\text{кг}$	0,0149	0,0191	0,0242	0,0273	0,0368

Решение. Для нахождения констант a и $1/n$ графическим способом необходимо построить график логарифмической изотермы адсорбции. Для построения графика на оси абсцисс откладываем $\lg P$, а на оси ординат – $\lg x/m$ (рис.7.3).

$\lg P$	2,724	2,995	3,238	3,375	3,656
$\lg x/m$	–1,827	–1,719	–1,616	–1,564	–1,434

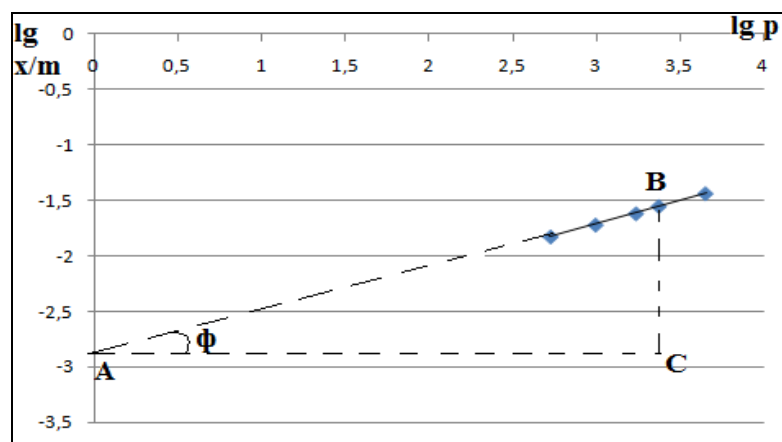


Рис.7.3. Логарифмическая изотерма адсорбции к задаче 3.
Из рисунка 7.3 определяем:

$$\lg a = -2,98, \quad a = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \quad 1/n = \operatorname{tg} \varphi$$

Тангенс угла равен отношению противолежащего катета к прилежащему:

$$\operatorname{tg} \varphi = BC/AC. \quad BC = 1,18; \quad AC = 2,8.$$

$$1/n = 1,18/2,8 = 0,42.$$

Задача 4. Определить адсорбцию при 15 °С на поверхности раствора изовалериановой кислоты молярной концентрации 0,25 моль/л, если поверхностное натяжение раствора равно $35,0 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхностное натяжение воды при 15 °С равно $73,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Решение. Для нахождения адсорбции применим уравнение Гиббса. Концентрацию раствора пересчитаем в моль/м³, опытные данные подставляем с уравнение Гиббса и рассчитываем адсорбцию:

$$\Gamma = -\frac{C_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

$$\Gamma = -\frac{250}{8,315 \cdot 288} \cdot \frac{35,0 \cdot 10^{-3} - 73,49 \cdot 10^{-3}}{250 - 0} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2.$$

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Дайте определения понятиям: сорбция, адсорбция, абсорбция, десорбция. Приведите примеры.
2. Объясните возможные механизмы адсорбции.
3. Что такое активированная адсорбция и капиллярная конденсация?
4. Какие факторы влияют на адсорбцию? В чем выражается их действие?
5. Приведите уравнения, выражающие зависимость адсорбции от давления. При всяких ли давлениях справедливы эти уравнения?
6. Покажите, есть ли связь между эмпирическим уравнением Фрейндлиха и уравнением Лэнгмюра.
7. В чем состоит сущность графического метода определения констант в уравнениях Фрейндлиха и Лэнгмюра?
8. Что такое поверхностное натяжение и как оно возникает?
9. В каком случае в уравнениях Фрейндлиха и Лэнгмюра вместо давления адсорбата используют его молярные концентрации?
10. Какие поверхности называют гидрофильными и гидрофобными?
11. Что такое смачивание и как можно объяснить этот процесс с позиций межмолекулярного взаимодействия?
12. Дайте определение и приведите примеры избирательной адсорбции.
13. Поясните, как влияют на величину адсорбции (раствор – твердое тело) природа адсорбента, растворенного вещества и растворителя.
14. Какие вещества называют поверхностно-активными? Приведите примеры ПАВ.
15. Напишите уравнение количественного соотношения между величиной адсорбции, изменением поверхностного натяжения и концентрацией раствора. В чем состоит практическое значение этого уравнения?

ТЕМЫ 6 -7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ

Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем. Оптические явления в дисперсных системах. Методы получения дисперсных систем. Золи. Суспензии. Эмульсии. Пены. Пасты. Устойчивость дисперсных систем. Термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости. Седиментация. Электрокинетические явления. Механизмы образования и строение двойного электрического слоя. Мицеллообразование. Коагуляция. Структурообразование в коллоидных системах.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Электрические, молекулярно-кинетические и оптические свойства ВМС. Изoeлектрическая точка. Степень набухания и скорость набухания ВМС. Гели. Студни. Полуколлоиды.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучение данной темы следует начать с новых определений: дисперсная система, дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности вещества. Исследуйте классификацию дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Акцентируйте внимание на коллоидных системах. Рассмотрите возможности их получения методами диспергирования и конденсации. Следует разобрать, каким образом достигается кинетическая (седиментационная) устойчивость коллоидных систем.

Запомните, что кроме кинетической устойчивости, имеется *агрегативная устойчивость* – устойчивость частиц к взаимному слипанию и что для коллоидных систем более свойственна именно агрегативная неустойчивость, преодолеваемая лишь путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы.

Важным в этом разделе является изучение образования двойного электрического слоя на поверхности частицы дисперсионной фазы. Разберите правило Пескова-Фаянса, сущность которого заключается в том, что на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку или изоморфны с ней. Подробно исследуйте строение коллоидной частицы: гранулы и мицеллы. Изучите, каким образом ядро частицы, в соответствии с правилом Пескова-Фаянса, адсорбируя те или иные ионы, находящиеся в растворе, приобретает заряд, и почему эти ионы называются потенциалопределяющими. Понятно, что после возникновения заряда агрегат начинает притягивать из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы) и образуется двойной электрический слой.

Научитесь правильно записывать строение частицы с помощью общепринятых условных обозначений. На конкретных примерах разберите строение коллоидной частицы, образующейся методом конденсации в избытке одного либо другого реагента - стабилизатора. Дайте определение процесса коагуляции коллоидных частиц. Разберите, как можно снять заряд с коллоидных частиц, применяя общеизвестные методы коагуляции: механическое встряхивание, повышение или понижение температуры, облучение растворов, пропускание электрического тока, повышение концентрации золя, добавление электролитов.

Обратите внимание, что на практике наибольший интерес представляет коагуляция под действием электролитов. Разберите, что коагуляцию вызывает лишь тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы. Запомните, что при описании коагуляции с помощью электролитов используют понятие порога коагуляции. На примерах приведенных типовых задач, используя правило Шульце-Гарди, научитесь рассчитывать пороги коагуляции зольей электролитами определенной концентрации.

Приведите отличия свобододисперсных от связнодисперсных систем и разберите, каким образом происходит структурообразование коллоидных систем. Следует подробно рассмотреть процессы гелеобразования под действием тех или иных факторов. Дайте определения понятиям: тиксотропия, синерезис.

При изучении темы о высокомолекулярных соединениях (ВМС), следует обратиться к аналогичным разделам органической химии и вспомнить методы получения искусственных полимеров, а также (в разделах сложные углеводы, белки) разобрать строение некоторых природных полимеров. Запомните, что в отличие от низкомолекулярных соединений, растворению ВМС предшествует стадия набухания, сопровождающаяся увеличением массы и объема частиц ВМС. Разберите, чем отличается ограниченное набухание от неограниченного. Перечислите факторы, влияющие на степень набухания. Также следует детально разобраться в основных отличиях растворов ВМС от коллоидных и истинных растворов.

Краткий теоретический материал

Дисперсными называют сложные системы, в которых одно вещество в виде частиц различной величины равномерно распределено в другом веществе. Степень раздробленности частиц называется степенью дисперсности. Среда, в которой находится раздробленное (диспергированное) вещество, называется дисперсионной средой, а раздробленное вещество в виде частиц определенных размеров – дисперсионной фазой.

Классификация дисперсных систем. Дисперсионные системы классифицируют по размеру частиц дисперсионной фазы или по степени дисперсности. Кроме того, их разделяют на группы, отличающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды. Так по раз-

меру частиц дисперсные системы делят на грубодисперсные – размер частиц $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м, коллоидные – размер частиц $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м и истинные растворы – размер частиц $< 10^{-9}$ м.

По агрегатному состоянию грубодисперсные системы могут быть суспензиями (твердая фаза и жидкая среда, например, взвесь частиц глины в воде) или эмульсиями (жидкая фаза в жидкой среде, например, капли масла в воде). Эти системы неустойчивы.

Частицы дисперсионной фазы коллоидных систем значительно больше молекул дисперсионной среды, что приводит к наличию поверхности раздела между частицами и средой. Коллоидные системы относительно устойчивы, но, в отличие от истинных растворов, со временем могут разрушаться. Также, в отличие от самопроизвольного образования истинных растворов, при получении коллоидных систем затрачивается внешняя энергия.

Коллоидные системы. Методы получения коллоидных растворов представлены двумя группам: методы конденсации и дисперсионные методы. Отдельно выделяют метод пептизации – образование коллоидных растворов в результате перехода частиц из осадка в раствор под действием некоторых веществ.

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют в противоположных направлениях две силы. По действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно – *седиментировать*. Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц по объему называется седиментационной или *кинетической устойчивостью*. Грубодисперсные системы кинетически не устойчивы, их частицы оседают под действием силы тяжести. Истинные (молекулярные) растворы обладают очень высокой кинетической устойчивостью. Кинетическая устойчивость коллоидных систем зависит от размеров частиц: чем меньше размер частиц, тем более кинетически устойчив коллоидный раствор.

Н.П. Песков установил, что свойства коллоидных систем зависят не только от размеров частиц, но и в гораздо большей мере от наличия поверхности раздела со значительной свободной энергией. Был сделан вывод, что кроме кинетической устойчивости, имеется *агрегативная устойчивость* – устойчивость частиц к взаимному слипанию.

Коллоидным системам свойственна агрегативная неустойчивость, преодолеваемая лишь путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы.

Электрические свойства коллоидных систем. Строение мицелл. Элементарная коллоидная частица – мицелла – содержит нерастворимое в данной дисперсной среде ядро. Ядро состоит из диспергированного вещества и представляет собой микрокристалл или агрегат из многих микрокристаллов. Поверхность ядра обладает запасом свободной энергии и избирательно адсорбирует ионы из окружающей среды.

Экспериментально показано, что на поверхности ядра преимущественно адсорбируются ионы, одноименные с составом ядра и при этом находящиеся в избытке. *Правило Пескова-Фаянса гласит: на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку или изоморфны с ней.*

В результате этого процесса ядро с адсорбированными ионами приобретает положительный или отрицательный заряд. Ионы, создающие этот заряд, называются потенциалопределяющими ионами. Естественно, что после возникновения заряда агрегат начинает притягивать из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы); образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов очень прочно притягивается к агрегату, образуя адсорбционный слой противоионов.

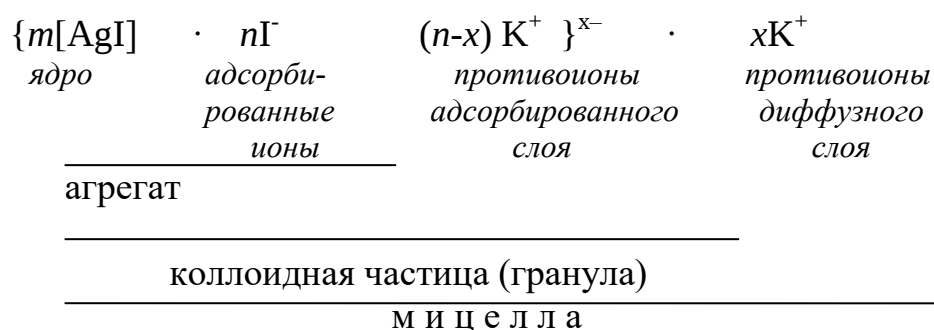
Агрегат вместе с адсорбированным слоем называют частицей или гранулой. Таким образом, частица (гранула) характеризуется двойным электрическим слоем (ДЭС), который образуется из потенциалопределяющих ионов и противоионов. Противоионы, которые не входят в двойной электрический слой и находятся на более далеком расстоянии от ядра, образуют так называемый диффузный слой противоионов.



Рис. 8.1. Мицелла золя иодида серебра, полученного по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI}$ при избытке KI.

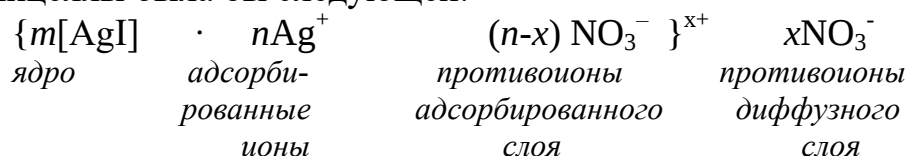
Рассмотрим строение мицеллы коллоидного раствора – золя иодида серебра, полученного методом конденсации при сливании растворов AgNO_3 и KI. Пусть процесс образования мицелл идет в избытке KI (рис. 8.1).

Состав мицеллы также может быть изображен схематически:



В рассматриваемом примере ядро мицеллы состоит из кристалликов AgI. Потенциалопределяющими ионами, адсорбирующимися на поверхности ядра, являются ионы Γ^- : именно они являются одноименными, т.е. входят в состав ядра и при этом находятся по условию получения коллоидного раствора в избытке. Потенциалопределяющие ионы Γ^- придают частице отрицательный заряд. Противоионами в нашем случае являются ионы K^+ , т.к. именно они находятся в избытке. Эти же ионы входят и в состав диффузионного слоя. Электрически нейтральную частицу называют мицеллой.

Если бы образование коллоидного золя AgI происходило при избытке $AgNO_3$, то схема мицеллы была бы следующей:



При движении частицы в растворе происходит разрыв мицеллы на две части: твердую гранулу, называемую также коллоидной частицей и диффузионный слой. Границу, по которой происходит разрыв мицеллы, называют границей скольжения. Электрический потенциал на плоскости скольжения называют *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом*. Наличием на частицах дисперсной фазы двойного электрического слоя (ДЭС) обусловлены электрокинетические явления: *электроосмос* и *электрофорез*.

Коагуляция. Укрупнение частиц коллоидной системы за счет слипания под влиянием молекулярных сил притяжения – или нарушение агрегативной устойчивости – называется коагуляцией. Укрупнению (объединению) коллоидных частиц препятствуют ионные атмосферы частиц, а также тонкая сольватная оболочка, связанная с протиионами, создающая дополнительные силы отталкивания. Когда частицы получают достаточную энергию для преодоления этого энергетического барьера, начинается процесс коагуляции.

Коагуляция может наступить под действием различных факторов: механическим встряхиванием, повышением или понижением температуры, облучением растворов, пропусканием электрического тока, повышением концентрации золя, добавлением электролитов.

Наибольший интерес представляет коагуляция под действием электролитов. Коагуляцию вызывает лишь тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы. Чтобы вызвать коагуляцию золя, необходимо концентрацию прилитого электролита в золе довести до определенной величины. Та минимальная молярная концентрация прилитого к золю электролита, при которой начинается коагуляция золя объемом 1 л, называется порогом коагуляции:

$$\gamma = \frac{C(\frac{1}{z} \cdot X) \cdot V_{эл}}{V_{золя}} \quad (6.1)$$

где γ – порог коагуляции, моль/м³; $C(X/z)$ – молярная концентрация эквивалента электролита, моль/м³; $V_{эл}$ – объем прилитого электролита, м³; $V_{золя}$ – объем коагулирующего золя, м³.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью электролита (точнее, коагулирующего иона). При экспериментальном изучении коагуляции зольей электролитами было установлено правило Шульца-Гарди: с повышением заряда (валентности) иона его коагулирующая способность повышается. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая способность двухзарядных ионов будет на порядок больше, а трехзарядного – на два порядка: $Z^{+1}:Z^{+2}:Z^{+3} = 1:10:10^2$.

Структурообразование в дисперсных системах. Коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют между собой, называются *свободнодисперсными системами*. Существуют также *связнодисперсные системы*, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку или структуру. Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется *гелеобразованием*, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются *гелями*. Гелеобразование может быть вызвано прибавлением электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры.

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Высокомолекулярные соединения получили такое название благодаря очень большой относительной молекулярной массе. Макромолекулы ВМС – полимеров – построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных звеньев. По природе ВМС делятся на природные (белки, целлюлоза, крахмал) и синтетические (полиэтилен, тефлон); по форме макромолекул – на линейные, разветвленные и сетчатые.

При контакте полимеров с растворителем всегда происходит его набухание. *Набухание* – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением его массы и объема. Различают ограниченное (до определенных значений) и неограниченное набухание (до полного растворения ВМС). Ограниченно набухший полимер получил название студня. Набухание полимера характеризуется *степенью набухания*:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (6.2)$$

где α – степень набухания; m_0 и m – масса полимера до и после набухания соответственно.

Степень набухания зависит от прочности межмолекулярных связей в полимере, природы растворителя, энергии сольватации, температуры.

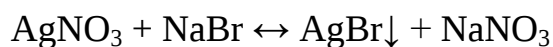
При неограниченном набухании ВМС могут растворяться и образовывать растворы, которые по ряду свойств похожи на обычные коллоидные растворы (золи). Однако существуют признаки, по которым растворы ВМС отличаются от коллоидных растворов:

- самопроизвольное образование (самопроизвольное растворение);
- растворы ВМС - гомогенные, в отличие от гетерогенных коллоидных систем;
- растворы ВМС достаточно стойки и не изменяются со временем, не требуют стабилизатора;
- в отличие от коллоидных систем растворы ВМС обладают большей вязкостью по сравнению с вязкостью растворителя (дисперсионной среды) и вполне измеримым осмотическим давлением.

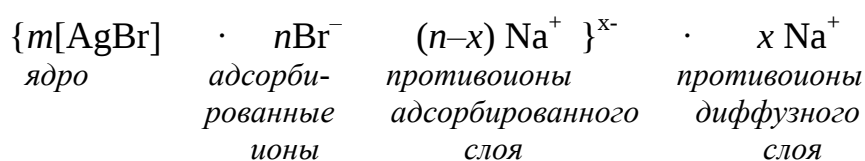
Решение типовых задач

Задача 1. Составьте схему мицеллы золя бромида серебра, полученного сливанием равных объемов 0,1 М раствора AgNO_3 и 0,2 М раствора NaBr . При приливании к нему электролита K_2SO_4 определите, какие ионы будут выполнять роль коагуляторов данного золя.

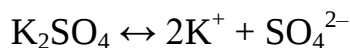
Решение. Напишем уравнение химической реакции получения золя бромида серебра:



Из условия задачи следует, что реакцию проводят в избытке раствора NaBr (0,2 М). В связи с этим, на поверхности ядра AgBr в соответствии с правилом Пескова – Фаянса будут адсорбироваться ионы Br^- , которые являются потенциалопределяющими ионами и будут придавать грануле отрицательный заряд. Следовательно, схема мицеллы будет такова:



Добавленный электролит диссоциирует в растворе, давая следующие ионы:



Так как заряд гранулы золя бромида серебра отрицательный, то роль коагуляторов будут выполнять противоположные по знаку ионы K^+ .

Задача 2. Для коагуляции 10 мл золя иодида серебра потребовалось 4,5 мл раствора нитрата бария с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Определите порог коагуляции электролита.

Решение. Порог коагуляции рассчитываем, используя выше приведенную формулу (8.1):

$$\gamma = \frac{c\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot V_{эл}}{V_{золя}}$$

Порог коагуляции рассчитываем в единицах СИ, поэтому предварительно сделаем перерасчет молярной концентрации нитрата бария в молярную концентрацию эквивалента этого элеткролита, а миллилитры в кубические метры:

$$c(1/z \text{ Ba(NO}_3)_2) = z \cdot c(\text{Ba(NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,05 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3 = 100 \text{ моль/м}^3$$

Находим порог коагуляции электролита $\text{Ba(NO}_3)_2$:

$$\gamma = \frac{4,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 100 \text{ моль/м}^3}{10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} = 45 \text{ моль/м}^3.$$

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Какое положение занимают коллоидные растворы в общей классификации дисперсных систем?
2. В чем состоит принципиальное отличие коллоидных систем от грубодисперсных систем и истинных растворов?
3. Поясните различия между суспензиями, эмульсиями, золями, пастами, пенами.
4. Перечислите возможные методы получения коллоидных систем.
5. Каково строение мицелл лиофобных зольей? Покажите на строении мицеллы золя сульфида сурьмы (III) Sb_2S_3 . Почему адсорбционный слой коллоидной частицы по-другому можно назвать ионогенным? Что представляет собой диффузионный слой мицеллы?
6. Каково строение двойного электрического слоя? Что такое дзета-потенциал?
7. В чем сущность правила Пескова – Фаянса? Покажите, как работает правило на конкретных примерах.
8. Какой коллоидный агрегат называют мицеллой? Что такое гранула?
9. Объясните электрокинетические явления коллоидных растворов: электроосмос и электрофореза.
10. Дайте определения понятиям: кинетическая и агрегативная устойчивость. Перечислите факторы устойчивости коллоидных систем.
11. Дайте определение понятиям: коагуляция; седиментация; скрытая коагуляция, явная коагуляция.
12. Перечислите факторы, при действии которых может наступить коагуляция зольей.
13. В чем проявляется особенность коагуляции зольей под действием электролитов?
14. Что называют порогом коагуляции? Как он определяется? Что такое молярная концентрация эквивалента электролита-коагулятора?

15. Сформулируйте правило значности Шульце-Гарди и приведите примеры, подтверждающие его.
16. Дайте определения свободнодисперсным и связнодисперсным системам. Что означает процесс структурообразования в коллоидных системах?
17. Дайте определения понятиям: тиксотропия, синерезис.
18. Поясните, что такое высокомолекулярные вещества (ВМС) и какими физико-химическими свойствами обладают их растворы.
19. Назовите основные отличия растворов ВМС от коллоидных растворов.
20. Что такое степень набухания ВМС? От каких факторов зависит эта величина?

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ О ПОРЯДКЕ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

При изучении курса физической и коллоидной химии студенты выполняют контрольную работу, состоящую из 7 задач. Для определения номеров задач контрольной работы необходимо пользоваться таблицей:

Начальные буквы фамилии, имени, отчества студента		Первые три буквы фамилии			Первые две буквы имени		Первые две буквы отчества	
		1	2	3	4	5	6	7
А	Р	1	16	31	46	61	76	91
Б	С	2	17	32	47	62	77	92
В	Т	3	18	33	48	63	78	93
Г	У	4	19	34	49	64	79	94
Д	Ф	5	20	35	50	65	80	95
Е	Х	6	21	36	51	66	81	96
Ж	Ц	7	22	37	52	67	82	97
З	Ч	8	23	38	53	68	83	98
И	Ш	9	24	39	54	69	84	99
К	Щ	10	25	40	55	70	85	100
Л	Ы	11	26	41	56	71	86	101
М	Ь	12	27	42	57	72	87	102
Н	Э	13	28	43	58	73	88	103
О	Ю	14	29	44	59	74	89	104
П	Я	15	30	45	60	75	90	105

Номера первых трех задач контрольной работы определяются тремя первыми буквами фамилии студента, номера трех следующих задач – тремя первыми буквами имени и последующих двух задач – двумя первыми буквами отчества, например:

СТЕПАНОВ ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ

решает задачи № 2, 18, 36, 48, 69, 76, 101.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным графиком, и сдана на проверку.

Оформляется контрольная работа в отдельной тетради. Номера вопросов должны соответствовать заданию. Содержание вопроса излагается полностью перед ответом. Задания могут быть как теоретическими, так и связанными с решением задач. Все расчеты, проводимые при решении задач, должны сопровождаться краткими пояснениями. В тетради на каждой странице необходимо оставить поля для замечаний преподавателя. В конце работы приводится список использованной литературы, в котором указаны фамилии авторов, название, место и год издания.

Контрольная работа подписывается студентом с указанием даты ее выполнения. На первой странице необходимо проставить номера выполненных

задач соответствующего варианта. На обложке тетради указывается факультет, курс, фамилия, имя, отчество, домашний адрес, название дисциплины, по которой выполнена контрольная работа.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Тема 1. Химическая термодинамика (При выполнении задач темы воспользуйтесь табличными значениями Приложения 1) .

1. Вычислите изменение энтальпии для каждой из следующих реакций. Укажите, какая из них является эндотермической, а какая экзотермической:
 - а) $6\text{H}_2(\text{г.}) + \text{P}_4(\text{тв.}) = 4\text{PH}_3(\text{г.})$
 - б) $3\text{Fe}(\text{тв.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.})$
 - в) $2\text{HF}(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{ж.}) = 2\text{HBr}(\text{ж.}) + \text{F}_2(\text{г.})$
 - г) $\text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) = \text{CaCO}_3(\text{тв.})$
2. Теплота образования антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (тв.) равна 121,3 кДж/моль, а теплота образования 9,10-дигидроантрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (тв.) равна 66,4 кДж/моль. Вычислите изменение энтальпии реакции

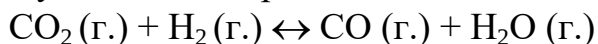
$$\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{тв.}) + \text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{тв.})$$
3. Глицерин $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$ – вещество, образующееся в организме в процессе метаболизма жиров, имеет теплоту образования –666 кДж/моль. На последней стадии метаболизма глицерин превращается в CO_2 (г.) и H_2O (ж.). Вычислите количество энергии в килоджоулях и килокалориях, которое выделяется в результате полного метаболизма 10,0 г глицерина.
4. Определите максимальную работу, которую можно получить, если к воде при 100 °С подводится 4000 Дж теплоты, а температура конденсата 20 °С.
5. Сравните термодинамическую эффективность паровой машины и машины, работающей на ртутном паре, если котел первой имеет температуру 200 °С, второй 460 °С, а холодильник каждой из машин имеет температуру 30 °С.
6. Рассчитайте значение ΔG°_{298} следующих реакций и установите, в каком направлении они могут протекать самопроизвольно в стандартных условиях?
 - а) $\text{NiO}(\text{тв.}) + \text{Pb}(\text{тв.}) = \text{Ni}(\text{тв.}) + \text{PbO}(\text{тв.})$
 - б) $\text{Pb}(\text{тв.}) + \text{Cu}(\text{тв.}) = \text{PbO}(\text{тв.}) + \text{Cu}(\text{тв.})$
 - в) $8\text{Al}(\text{тв.}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) = 9\text{Fe}(\text{тв.}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.})$
7. Вычислите ΔG°_{298} процесса $\text{C}_{\text{алмаз}} \rightarrow \text{C}_{\text{графит}}$ при 25 °С. Если этот процесс самопроизвольный, то почему алмаз не превращается в графит?
8. Вычислите изменение свободной энергии следующих реакций восстановления оксида железа (II):
 - а) $\text{FeO}(\text{к.}) + 1/2\text{C}(\text{графит}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{к.}) + 1/2\text{CO}_2(\text{г.})$
 - б) $\text{FeO}(\text{к.}) + \text{C}(\text{графит}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{к.}) + \text{CO}(\text{г.})$
 - в) $\text{FeO}(\text{к.}) + \text{CO}(\text{г.}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{к.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$

Протекание какой из этих реакций наиболее вероятно?

9. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CaO; FeO; CuO; PbO; Fe₂O₃; Cr₂O₃?
10. Вычислите ΔG° для реакции
- $$\text{CaCO}_3(\text{к.}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{к.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$$
- при 25, 500 и 1500 °С. Зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры пренебречь.
11. 200 г овсяной каши содержит 42 г белков, 134 г углеводов и 7 г жиров. Какова калорийность этого количества каши в килоджоулях и килокалориях?
12. Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных процессов изменение энтропии положительно:
- $\text{MgO}(\text{к.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{Mg}(\text{к.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
 - $\text{C}(\text{графит}) + \text{CO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г.})$
 - $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{водн.}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{водн.}) + \text{H}^+(\text{водн.})$
13. Стандартное изменение энтальпии реакции
- $$\text{CaCO}_3(\text{тв.}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$$
- равно 178,1 кДж. Используя стандартные теплоты образования (прил.1), вычислите стандартную теплоту образования CaCO₃ (тв.).
14. Теплота сгорания углерода с образованием CO₂ равна –393,5 кДж/моль, а теплота сгорания CO с образованием CO₂ равна –283,0 кДж/моль CO₂. Вычислите теплоту сгорания углерода с образованием CO.
15. Какое количество теплоты выделяется при сгорании 4,5 г метана, если в системе поддерживается постоянное давление?

Тема 2. Фазовые равновесия

16. В закрытом сосуде установилось равновесие



Константа равновесия равна единице. Определите, сколько процентов CO₂ подвергнется превращению в CO при данной температуре, если смешать 1 моль CO₂ и 5 молей H₂.

17. При состоянии равновесия в системе



концентрации участвующих в реакции веществ равны: [N₂] = 5 моль/л; [H₂] = 6 моль/л; [NH₃] = 3 моль/л. Определите:

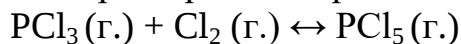
- исходные концентрации H₂ и N₂;
- в каком направлении сместится равновесие с ростом температуры?;
- в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объем реакционного сосуда?

18. Вычислите ΔG° при 298 К реакции ионизации H₂O:



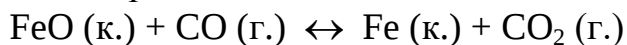
Как связаны знак и величина ΔG° с положением равновесия?

19. Равновесная смесь, в которой протекает реакция



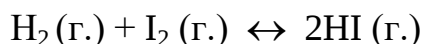
при 460 К содержит газы при следующих парциальных давлениях:
 $P(\text{PCl}_3) = 0,25$ атм., $P(\text{Cl}_2) = 0,25$ атм. и $P(\text{PCl}_5) = 0,5$ атм. Вычислите по этим данным ΔG .

20. Константа равновесия реакции



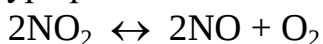
при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли:
 $[\text{CO}]^0 = 0,05$ моль/л; $[\text{CO}_2]^0 = 0,01$ моль/л.

21. Равновесие в системе



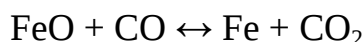
установилось при некоторой температуре при следующих равновесных концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите исходные концентрации водорода и йода.

22. При некоторой температуре равновесие в системе



установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

23. Вычислите K_p реакции

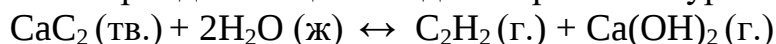


при 1000 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, если равновесная смесь газов содержит CO_2 массовой долей 39%.

24. Определите, какое наибольшее число фаз может находиться в равновесной системе, состоящей из воды и сахара.

25. В водном растворе содержится смесь хлоридов натрия и кальция. Определите количество составных частей и компонентов в данной системе.

26. Взаимодействие карбида кальция с водой выражается уравнением:



Определите вариантность и фазовый состав данной системы.

27. При 1385 °С и $1,013 \cdot 10^5$ Па можно получить фосфор:



Определите фазовый состав и вариантность системы.

28. Из жидкого расплава свинца и сурьмы частично выпали кристаллы сурьмы. Какова вариантность данной системы?

29. Какое максимальное число степеней свободы может иметь система, состоящая из углеводородов пропана и бутана?

30. Закрытый водный раствор содержит в своем составе хлориды магния, кальция и стронция. Какое максимальное число фаз может иметь данная система?

Тема 3. Электрохимия. Растворы электролитов и неэлектролитов

31. При растворении 5,0 г вещества в 200 г воды получается не проводящий ток раствор, кристаллизующийся при $-1,45$ °С. Определите молекулярную массу растворенного вещества.

32. Вычислите температуры кипения водных однопроцентных растворов: а) глицерина; б) глюкозы; в) свекловичного сахара. Эбуллиоскопическая постоянная воды равна $0,512 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$.
33. Чему равно осмотическое давление $0,5 \text{ М}$ раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 25°C ?
34. При 25°C осмотическое давление некоторого водного раствора равно $1,24 \text{ МПа}$. Вычислите осмотическое давление раствора при 0°C .
35. К 100 мл $0,5 \text{ М}$ водного раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ добавлено 300 мл воды. Чему равно осмотическое давление полученного раствора при 25°C ?
36. При 25°C осмотическое давление раствора, содержащего $2,8 \text{ г}$ высокомолекулярного соединения в 200 мл раствора, равно $0,70 \text{ кПа}$. Найдите молекулярную массу растворенного вещества.
37. Раствор, в 100 мл которого находится $2,3 \text{ г}$ вещества, обладает при 298 К осмотическим давлением, равным $618,5 \text{ кПа}$. Определите молекулярную массу вещества.
38. Раствор, содержащий $2,1 \text{ г}$ KOH в 250 г воды, замерзает при $-0,519^\circ\text{C}$. Найдите для этого раствора изотонический коэффициент.
39. При 0°C осмотическое давление $0,1 \text{ н}$ раствора карбоната калия равно $272,6 \text{ кПа}$. Определите кажущуюся степень диссоциации K_2CO_3 в растворе.
40. Раствор, содержащий $0,53 \text{ г}$ карбоната натрия в 200 г воды, кристаллизуется при $-0,13^\circ\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли.
41. В равных количествах воды растворено в одном случае $0,5 \text{ моль}$ сахара, в другом $0,2 \text{ моль}$ CaCl_2 . Температуры кристаллизации обоих растворов одинаковы. Определите кажущуюся степень хлорида кальция.
42. При 100°C давление пара раствора, содержащего $0,05 \text{ моль}$ сульфата натрия в 450 г воды, равно $100,8 \text{ кПа}$ ($756,2 \text{ мм рт. ст.}$). Определите кажущуюся степень диссоциации Na_2SO_4 .
43. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в $0,1 \text{ н}$ растворе равна $0,80$. Чему равно осмотическое давление этого раствора при 17°C ?
44. При 75°C давление пара воды равно 385 гПа . Оно понизилось на $4,92 \text{ гПа}$ при растворении в воде массой 100 г хлорида аммония массой 22 г . Вычислите кажущуюся степень диссоциации NH_4Cl в этом растворе.
45. Определите массовую долю глюкозы в растворе, если давление пара над ним равно при той же температуре давлению пара раствора, содержащего мочевины массой $1,56 \text{ г}$ и воду массой 90 г .
46. Удельное сопротивление раствора хлорида кальция массовой долей 10% при 18°C равно $8,764 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а плотность $1,0852 \text{ г}/\text{см}^3$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция в этом растворе и концентрации ионов кальция и хлора. $\lambda_\infty = 116,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.
47. При 18°C кажущаяся степень диссоциации раствора хлорида лития молярной концентрации $0,01 \text{ моль}/\text{л}$ равна $93,13\%$. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении равна $98,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Найдите удельную электрическую проводимость этого раствора.

48. Удельная электрическая проводимость раствора соляной кислоты массовой долей 30% при 18 °С равна 0,662 См/см, плотность этого раствора равна 1,152 г/см³. Определите эквивалентную электрическую проводимость раствора.
49. Удельное сопротивление раствора азотной кислоты молярной концентрации 1,017 моль/л при 18 °С равно 3,2 Ом·см. Эквивалентная электрическая проводимость раствора азотной кислоты при бесконечном разбавлении равна 376,7 См·см²/моль. Определите концентрацию ионов водорода в растворе.
50. Потенциал кадмиевого электрода в водном растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 = 0,1$ моль/кг при 25 °С равен –0,441 В. Средний коэффициент активности Cd^{2+} равен 0,516. Вычислите стандартный электродный потенциал кадмия и найденную величину сравните с табличной (прил.4).
51. При 25 °С электродный потенциал серебра, погруженного в водный раствор с концентрацией $\text{AgNO}_3 = 0,2$ моль/кг, равен 0,747 В. Средний коэффициент активности $\text{Ag}^+ = 0,657$. Вычислите стандартный электродный потенциал серебряного электрода и полученную величину сравните с табличной.
52. Пользуясь табличными данными (прил.4), укажите один или несколько восстановителей, восстанавливающих Ag^+ до Ag , но не способных восстанавливать I_2 до I^- при стандартных условиях.
53. Пользуясь табличными данными, укажите окислитель, окисляющий Cl^- в Cl_2 , но не способный окислять F^- до F_2 при стандартных условиях.
54. Потенциал никелевого электрода в растворе сульфата никеля при 25 °С равен –0,275 В. Вычислите активность ионов никеля в растворе.
55. Какова должна быть молярная концентрация ионов меди в растворе, чтобы электродный потенциал меди при 25 °С был равен нулю?
56. Определите, будут ли следующие процессы протекать самопроизвольно при стандартных условиях:
- $\text{O}_2 (\text{г.}) + 4\text{Cl}^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2\text{Cl}_2 (\text{г.})$
 - $\text{Cr} (\text{тв.}) + \text{Al}^{3+} (\text{водн.}) \rightarrow \text{Al} (\text{тв.}) + \text{Cr}^{3+} (\text{водн.})$
 - $2\text{Br}^- (\text{водн.}) + \text{Cl}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$
 - $\text{Sn}^{2+} (\text{водн.}) + 2\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) \rightarrow \text{Sn}^{4+} (\text{водн.}) + 2\text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$
 - $\text{Cu} (\text{тв.}) + \text{Cl}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$
57. Вычислите ЭДС гальванического элемента $\text{Zn} - \text{Ag}$ при следующих условиях:
- $$\text{Zn} (\text{тв.}) + 2\text{Ag}^+ (0,5 \text{ M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ M}) + 2\text{Ag} (\text{тв.})$$
58. Ток силой 1,2 А проходит через раствор хлорида меди (II) в течение 2 ч. Сколько меди выделится на катоде?
59. Раствор, содержащий Cd^{2+} , электролизуют током силой 0,5 А. Сколько граммов металлического кадмия осаждается за 20,0 мин?
60. Сколько минут потребуется для осаждения 10,0 г металлического никеля из раствора NiSO_4 при силе тока 1,5 А?

Тема 4. Химическая кинетика

61. При 508°C константа скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ равна $0,16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Вычислите начальную скорость реакции, если исходные концентрации реагирующих веществ были: $[\text{H}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$, $[\text{I}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Чему будет равна скорость этой реакции, когда $[\text{H}_2]$ понизится до $0,03 \text{ моль/л}$?
62. Реакция оксида азота (II) с кислородом $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ является реакцией третьего порядка. Как изменится скорость этой реакции, если молярную концентрацию оксида азота (II) увеличить в 2, а молярную концентрацию кислорода в 3 раза?
63. Гидролиз некоторого инсектицида (средства для борьбы с насекомыми) в воде при 12°C протекает как реакция первого порядка с константой скорости $1,45 \text{ год}^{-1}$. В результате летнего ливня некоторое количество этого инсектицида было смыто с полей в озеро, где установилась средняя его концентрация $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$. Считая, что эффективная температура озера 12°C , вычислите: а) концентрацию инсектицида в озере спустя ровно год; б) время, необходимое для уменьшения концентрации инсектицида в озере до $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$.
64. Рассмотрим гипотетическую реакцию $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$. Для каждого из перечисленных ниже возможных уравнений скорости такой реакции укажите порядок реакции по реагенту А, по реагенту В и полный порядок реакции: а) $\text{скорость} = k[\text{A}][\text{B}]$; б) $\text{скорость} = k[\text{A}]^2$; в) $\text{скорость} = k[\text{A}][\text{B}]^2$.
65. Взаимодействие оксида углерода (II) с хлором выражается уравнением: $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$. Концентрация оксида углерода (II) равна $0,3 \text{ моль/л}$, а хлора $0,2 \text{ моль/л}$. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию оксида углерода (II) до $1,2 \text{ моль/л}$, а концентрацию хлора до $0,6 \text{ моль/л}$? Считать, что эта реакция второго порядка.
66. Скорость реакции $\text{A} + 2\text{B}$ при концентрации $[\text{A}] = 0,5 \text{ моль/л}$ и концентрации $[\text{B}] = 0,6 \text{ моль/л}$ равна $0,018 \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$. Вычислите константу скорости реакции, считая, что реакция третьего порядка.
67. Установлено, что разложение некоторого вещества протекает по уравнению первого порядка. Если концентрация этого вещества уменьшается до половины исходного значения за время $2,5 \cdot 10^3 \text{ с}$, то каково значение константы скорости его разложения?
68. Установлено, что вещество разлагается по реакции первого порядка. Если известна константа скорости $k = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, то какой период полупревращения имеет эта реакция?
69. При какой температуре закончится некоторая реакция за $0,5 \text{ мин}$, если при 70°C она заканчивается за 40 мин ? Температурный коэффициент реакции равен 2,3.
70. Константа скорости газофазного разложения N_2O_5 на NO_2 и O_2 , являющегося процессом первого порядка, при 65°C равна $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Если в

начале реакции в сосуде объемом 500 мл содержится 0,500 моля N_2O_5 , то сколько молей N_2O_5 останется там по истечении 5,0 мин? Сколько времени должно пройти для того, чтобы количество N_2O_5 уменьшилось до 0,100 моля?

71. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 150°C , принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2.
72. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при температуре 60°C за 10 минут прошло на 75,2%. Вычислите константу скорости данной реакции.
73. Энергия активации E_a для некоторой реакции равна $70,0 \text{ кДж/моль}$. Какое влияние на ее скорость оказывает повышение температуры: а) от $25,0$ до $35,0^\circ\text{C}$; б) от 100 до 110°C ? Предполагается, что кинетические параметры E_a и A не зависят от температуры.
74. Реакция $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ описывается кинетическим уравнением первого порядка с константой скорости $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320°C . Какая часть исходного количества SO_2Cl_2 разложится при температуре 320°C за 90 мин?
75. Для реакции первого порядка $A \rightarrow C$ константа скорости $k = 5 \text{ мин}^{-1}$. При протекании реакции первого порядка $D \rightarrow B$ лишь 10% вещества D разлагается за такой же промежуток времени, который требуется для 50% разложения вещества A в первой реакции. Вычислите константу скорости k для второй реакции.

Тема 5. Поверхностные явления

76. Что такое поверхностное натяжение и как оно возникает? Какие вещества называют поверхностно-активными? Приведите примеры.
77. Напишите уравнение количественного соотношения между величиной адсорбции, изменением поверхностного натяжения и концентрацией раствора. В чем состоит практическое значение этого уравнения?
78. Объясните причины адсорбции. Что такое активированная адсорбция и капиллярная конденсация?
79. Вычислите величину адсорбции аргона на угле при -78°C , если давление аргона равно $1,72 \cdot 10^4$ и $7,52 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $a = 4,83 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ и $1/n = 0,6024$.
80. На основании опытных данных графическим методом рассчитайте в уравнении Фрейндлиха константы a и $1/n$ для адсорбции аргона углем при -78°C :

$P, \text{ Па}$	7220	13100	17200	29000	39300
$x/m, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,0102	0,0147	0,0173	0,0237	0,0284

81. Рассчитайте адсорбцию азота ($\text{м}^3/\text{кг}$) на слюде при 90 К (приведенных к температуре 20°C и давлению $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) по уравнению Лэнгмюра, если давление азота равно 1730 и 670 Па , $\Gamma_\infty = 0,0385 \text{ м}^3/\text{кг}$, $b = 847$.

82. Рассчитайте константы a и $1/n$ графическим методом для адсорбции уксусной кислоты животным углем при 25 °С на основе следующих опытных данных:

Равновесная молярная Концентрация CH_3COOH , моль/л	0,018	0,126	0,268	0,471	2,785
x/m , моль/кг	0,47	1,11	1,55	2,04	4,27

83. Определите адсорбцию уксусной кислоты на животном угле при 25 °С, если равновесная молярная концентрация кислоты равна 0,062 моль/л и 0,882 моль/л. Константы: $a = 0,155$ моль/кг, $1/n = 0,42$.

84. На основании данных адсорбции бензойной кислоты из бензола на угле при 25 °С определите графическим методом константы в уравнении Фрейндлиха:

Равновесная молярная концентрация CH_3COOH , моль/л	0,006	0,025	0,059	0,118
x/m , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

85. Графическим путем найдите в уравнении Фрейндлиха константы для адсорбции пропионовой кислоты 1 г угля, пользуясь следующими данными:

Начальная молярная концентрация $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, моль/л	0,030	0,120	0,460	0,660
Равновесная молярная концентрация $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, моль/л	0,004	0,061	0,370	0,540

86. Определите графическим методом константы Γ_∞ и b в уравнении Лэнгмюра для адсорбции уксусной кислоты из водного раствора животным углем при 25 °С, исходя из следующих данных:

Равновесная молярная концентрация CH_3COOH , моль/л	0,031	0,062	0,268	0,822
Γ , моль/кг	0,624	1,010	1,910	2,480

87. При изучении адсорбции брома углем из воды были получены следующие данные:

Равновесная молярная концентрация Br_2 , моль/л	0,00259	0,00669	0,01708	0,02997
Γ , моль/кг	3,10	4,27	5,44	6,80

Определите константы Γ_∞ и b в уравнении Лэнгмюра графическим методом.

88. Определите адсорбцию при 10 °С для раствора пеларгоновой кислоты молярной концентрации 0,000316 моль/л, если поверхностное натяжение раствора равно $57 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а поверхностное натяжение воды при этой температуре равно $73,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

89. Поверхностное натяжение водного раствора изовалериановой кислоты молярной концентрации 0,0312 моль/л при 15 °С равно $57,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определите адсорбцию кислоты на поверхности раствора, если поверхностное натяжение воды равно $73,49 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

- 90.** Поверхностное натяжение водного раствора гидроксида натрия массовой долей 20% при 20 °С равно $85,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определите адсорбцию на поверхности раствора и сделайте вывод о поверхностной активности гидроксида натрия. Поверхностное натяжение воды при 20 °С равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а плотность раствора NaOH равна 1,219 г/см³.

Темы 6-7. Дисперсные системы. Растворы высокомолекулярных соединений

- 91.** Каково строение мицелл лиофобных золей? Покажите на примере мицеллы золя сульфида сурьмы (III) Sb_2S_3 . Почему адсорбционный слой коллоидной частицы по-другому можно назвать ионогенным? Что представляет собой диффузионный слой мицеллы?
- 92.** Объясните электрокинетические явления коллоидных растворов: электроосмос и электрофорез.
- 93.** Дайте определения понятиям: кинетическая и агрегативная устойчивость. Перечислите факторы устойчивости коллоидных систем.
- 94.** Что называют порогом коагуляции? Как он определяется? Что такое молярная концентрация эквивалента электролита-коагулятора? Сформулируйте правило значности Шульце-Гарде и приведите примеры, подтверждающие его.
- 95.** Напишите формулы мицелл следующих золей:
- золя карбоната бария $BaCO_3$, стабилизированного хлоридом бария (имеется в виду золь $BaCO_3$, полученный при избытке раствора $BaCl_2$);
 - золя сульфида свинца, стабилизированного сульфидом натрия;
- 96.** Напишите формулы мицелл следующих золей:
- золя гидроксида железа $Fe(OH)_3$, стабилизированного $Fe(NO_3)_3$;
 - золя хлорида свинца $PbCl_2$, стабилизированного хлоридом калия;
- 97.** Какие ионы будут являться коагуляторами золя сульфата бария $BaSO_4$, стабилизированного сульфатом калия – K_2SO_4 , если к золю прибавить следующие электролиты: а) KNO_3 ; б) $Pb(NO_3)_2$; в) NaI ; г) $Al(NO_3)_3$; д) $K_3[Fe(CN)_6]$; е) Na_3PO_4 . Для какого из приведенных электролитов будет наименьший порог коагуляции?
- 98.** Золь бромида серебра получен сливанием 16 мл 0,005 моль/л раствора $AgNO_3$ и 40 мл 0,0025 М раствора KBr . Какой из двух электролитов – $MgSO_4$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ будет иметь больший порог коагуляции для полученного золя?
- 99.** Как расположены пороги коагуляции в ряду растворов солей $NaCl$, $AlCl_3$, Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 для золя гидроксида железа, полученного методом гидролиза?
- 100.** Как расположатся пороги коагуляции в ряду растворов $AlCl_3$, $MgSO_4$, NaH_2PO_4 для отрицательно заряженного золя диоксида кремния – SiO_2 ? Дайте пояснения.

- 101.** Пороги коагуляции электролитов для некоторого гидрозоля равны: $C(\text{NaNO}_3) = 300 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{MgCl}_2) = 25 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 295 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{AlCl}_3) = 0,5 \text{ моль/м}^3$. Какой заряд несут частицы золя?
- 102.** Пороги коагуляции электролитов для некоторого лиофобного золя равны: $C(\text{NaCl}) = 100 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{CoCl}_2) = 40 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{K}_2\text{SO}_4) = 125 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{AlCl}_3) = 0,5 \text{ моль/м}^3$. Определите знак заряда коллоидной частицы? К аноду или катоду будет двигаться эта частица при электрофорезе?
- 103.** Что означает процесс структурообразования в коллоидных системах? Дайте определения понятиям: тиксотропия, синерезис.
- 104.** Поясните различия между суспензиями, эмульсиями, золями, пастами, пенами.
- 105.** Поясните, что такое высокомолекулярные вещества (ВМС) и какими физико-химическими свойствами обладают их растворы. Перечислите основные отличия растворов ВМС от коллоидных растворов. Что такое степень набухания ВМС? От каких факторов зависит эта величина?

Библиографический список

1. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Санкт-Петербург: Лань, 2019. - 328 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/113898>.
2. Демина О. В., Головнева И. И. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Красноярск: КрасГАУ, 2018. - 200 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/149618>.
3. Кумыков Р. М., Иттиев А. Б. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие для вузов. - Санкт-Петербург: Лань, 2021. - 236 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/160121>.
4. Бондарева Л. П., Мастюкова Т. В. Физическая и коллоидная химия (Теория и практика) [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Воронеж: ВГУ-ИТ, 2019. - 287 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/130212>.
5. Бондарева Л. П. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Воронеж: ВГУИТ, 2019. - 287 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/143258>.
6. Ларичкина Н. И., Кадимова А. В. Физическая и коллоидная химия. Практикум [Электронный ресурс]: учебное пособие. - Новосибирск: НГТУ, 2019. - 100 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/152342>.
7. Наймушина Л.В. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: [учеб.-метод. материалы к изучению дисциплины для ...19.03.04.01.01 Технология организации ресторанного дела, 19.03.04.02.01 Технология организации ресторанной деятельности]. - Красноярск: СФУ, 2021. - – Режим доступа: <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=31078>.

Интернет-ресурсы, включая профессиональные базы данных и информационные справочные системы:

1. Электронно- правовая система «Система ГАРАНТ». <https://ivo.garant.ru>
2. Электронная правовая система "КонсультантПлюс". <https://www.consultant.ru>
3. Наймушина Л.В. Электронный образовательный курс «Физическая и коллоидная химия» [Электронный ресурс] – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2020. <https://e.sfu-kras.ru/course/view.php?id=1651>.
4. Наймушина Л.В. Учебно-методическое обеспечение дисциплины. <https://e.sfu-kras.ru/mod/folder/view.php?id=190047>
5. Сайт «Академик: химическая энциклопедия» http://dic.academic.ru/contents.nsf/enc_chemistry/
6. Справочники по химии и технологии <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki.html>

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

**Стандартные энтальпии образования, свободные энергии образования
и стандартные абсолютные энтропии**

В таблице содержатся данные о стандартных энтальпиях (ΔH°) и свободных энергиях (ΔG°_{298}) образования из элементов в их стандартных состояниях, выраженные в килоджоулях на моль, а также термодинамические (вычисленные из третьего закона), или абсолютные, энтропии (S°) в джоулях на кельвин на моль; все эти данные относятся к температуре 298 К. Фазовое состояние соединения указывается следующим образом: (г.) – газ, (ж.) – жидкость, (тв.) – твердое вещество, (водн.) – водный раствор; в некоторых случаях указывается кристаллическая форма твердого вещества. При переводе из джоулей в калории, следует иметь в виду, что 1 кал = 4,184 Дж.

Группа	Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S° Дж/(К·моль)
I A	H (г.)	217,94	203, 24	114,61
	H ⁺	0,00	0,00	0,0
	H ₂ (г.)	0,00	0,00	130,59
	Li (тв.)	0,00	0,00	28,0
	Li ⁺ (водн.)	–278,46	–293,80	14,0
	Na (тв.)	0,00	0,00	51,0
	Na ⁺ (водн.)	–239,66	–261,87	60,2
	NaF (тв.)	–569,00	–541,00	58,6
	NaCl (тв.)	–411,00	–383,03	72,4
	NaBr (тв.)	–359,95	–347,70	–
	NaI (тв.)	–288,00	–237,00	–
	Na ₂ CO ₃ (тв.)	–1131,00	–1048,00	136,0
	K (тв.)	0,00	0,00	63,6
	K ⁺ (водн.)	–251,20	–282,20	103,0
	KCl (тв.)	–435,87	–408,32	82,68
	KCl (г.)	–219,00	–235,00	239,5
	KClO ₃ (тв.)	–391,20	–289,90	143,0
II A	Be (г.)	320,60	282,80	136,17
	Be (тв.)	0,00	0,00	9,54
	Be ⁺ (водн.)	–390,00	–356,00	–
	Mg (тв.)	0,00	0,00	32,5
	MgO (тв.)	–601,80	–569,60	26,9
	Mg ²⁺ (водн.)	–461,96	–456,01	–118
	MgCl ₂ (тв.)	–641,83	–542,32	89,5
	Ca (тв.)	0,00	0,00	41,6
	Ca ²⁺ (водн.)	–542,96	–553,04	–55,2

Группа II А	Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S° Дж/(К·моль)
	Ca(OH) ₂ (тв.)	–986,60	–896,80	76,1
	CaCO ₃ (тв.), кальцит	–1206,90	–1128,80	92,9
	CaCO ₃ (тв.), арагонит	–1207,00	–1127,70	88,7
	CaF ₂ ·(тв.)	–1214,62	–1161,90	68,87
	CaCl ₂ ·(тв.)	–794,96	–750,19	113,81
	Sr (тв.)	0,00	0,00	54,4
	Sr ²⁺ (водн.)	–545,51	–557,30	–39,0
	Ba (тв.)	0,00	0,00	67,0
	Ba ²⁺ (водн.)	–538,36	–560,70	13,0
	BaCl ₂ (тв.)	–860,06	–810,90	126,0
	BaSO ₄ (тв.)	–1464,40	–1353,11	132,21
IV Б	Ti (тв.)	0,00	0,00	30,3
	TiO ₂ (тв.), рутил	–912,10	–852,70	50,25
	TiO ²⁺ (водн.)	–	–577,00	–
	Ti ₂ O ₃ (тв.)	–1536,00	–1448,00	78,78
VIII	Fe (тв.)	0,00	0,00	27,2
	Fe ²⁺ (водн.)	–87,90	–84,93	–113,0
	Fe ³⁺ (водн.)	–47,70	–10,60	–293
	Fe ₂ O ₃ (тв.), гематит	–822,10	–741,00	90,0
	Fe ₃ O ₄ (тв.), магнетит	–1121,00	–1014,00	146,0
	Co (тв.)	0,00	0,00	28,45
	Co ²⁺ (водн.)	–67,36	–51,46	155,23
	CoO (тв.)	–239,32	–213,38	43,93
	Ni (тв.)	0,00	0,00	30,13
	Ni ²⁺ (водн.)	–64,02	–46,44	159,41
	NiO (тв.)	–244,35	–216,31	38,58
	Ni(OH) ₂ (тв.)	–538,06	–453,13	79,50
I Б	Cu (тв.)	0,00	0,00	33,3
	Cu ⁺ (водн.)	51,90	50,20	–26,0
	Cu ²⁺ (водн.)	64,39	64,98	–98,7
	CuO (тв.)	–162,00	–129,90	42,6
	CuSO ₄ (тв.)	–769,86	–661,90	113,0
	Ag (тв.)	0,00	0,00	42,7
	Ag ⁺ (водн.)	105,9	77,11	73,93
	AgCl (тв.)	–127,03	–109,72	96,11
	AgBr (тв.)	–99,50	–95,94	107,11
	AgNO ₃ (тв.)	–123,10	–37,20	140,9
II Б	Zn (тв.)	0,00	0,00	41,6
	ZnO (тв.)	–348,00	–318,20	43,9
	Hg (ж.)	0,00	0,00	77,4

	Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S° Дж/(К·моль)
	HgCl ₂ (тв.)	–230,00	–186,00	144,0
	Hg ₂ Cl ₂ (тв.)	–264,90	–210,70	196,0
III A	B (тв.)	0,00	0,00	6,53
	B ₂ O ₃ (тв.)	–1264,00	–1184,00	54,02
	B ₂ H ₆ (г.)	31,00	82,80	232,9
	BCl ₃ (г.)	–395,00	–380,00	289,9
	BCl ₃ (ж.)	–418,40	–379,00	209,0
	BBr ₃ (г.)	–187,00	–213,00	324,2
	BBr ₃ (ж.)	–221,00	–219,00	229,0
	H ₃ BO ₃ (тв.)	–1087,84	–963,16	89,58
	H ₃ BO ₃ (водн.)	–1067,76	–963,32	159,83
	Al (тв.)	0,00	0,00	28,32
	Al ³⁺ (водн.)	–524,70	–481,20	–313,0
	Al ₂ O ₃ (тв.)	–1669,80	–1576,40	50,98
	AlCl ₃ (тв.)	–653,40	–636,80	167,0
IV A	C (тв.), алмаз	1,89	2,866	2,43
	C (тв.), графит	0,00	0,00	5,69
	CO (г.)	–110,52	–137,268	197,91
	CO ₂ (г.)	–393,51	–394,383	213,64
	CO ₂ (водн.)	–412,90	–386,20	121,0
	CH ₄ (г.)	–74,85	–50,794	186,2
	C ₂ H ₂ (г.)	226,75	209,00	200,8
	C ₂ H ₄ (г.)	52,28	68,124	219,5
	C ₂ H ₆ (г.)	–84,67	–32,88	229,5
	C ₃ H ₈ (г.)	–103,80	–23,50	269,9
	n-C ₄ H ₁₀ (г.)	–124,70	–15,70	310,0
	изо-C ₄ H ₁₀ (г.)	–131,60	–18,00	294,6
	C ₆ H ₆ (г.)	82,93	129,65	269,2
	C ₆ H ₆ (ж.)	49,03	124,50	172,8
	n-C ₈ H ₁₈ (ж.)	–250,00	6,48	360,8
	НСООН (г.)	–362,60	–335,70	251,0
	НСООН (ж.)	–409,20	–346,00	129,0
	НСООН (водн.)	–410,00	–356,10	164,0
	H ₂ CO ₃ (водн.)	–698,70	–623,40	191,0
	CH ₃ COOH (ж.)	–487,00	–392,00	160,0
	CH ₃ COOH (водн.)	–488,45	–399,60	–
	CH ₃ COO [–] (водн.)	–488,87	–372,50	–
	HC ₂ O ₄ [–] (водн.)	–818,80	–698,70	154,0
	C ₂ O ₄ ^{2–} (водн.)	–842,20	–674,90	51,0
	НСНО (г.)	–116,00	–110,00	218,7

	Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S° Дж/(К·моль)
	HCHO (водн.)	—	–130,00	—
	CH ₃ OH (г.)	–201,30	–161,90	236,0
	CH ₃ OH (ж.)	–238,64	–166,30	127,0
	CH ₃ OH (водн.)	–245,90	–175,20	132,3
	C ₂ H ₅ OH (г.)	–235,40	–168,60	282,0
	C ₂ H ₅ OH (ж.)	–277,63	–174,80	161,0
V A	CH ₃ OCH ₃ (г.)	–184,05	–112,92	267,1
	CH ₃ CHO (г.)	–166,40	–133,70	266,0
	CH ₃ CHO (ж.)	–195,00	—	—
	CH ₃ CHO (водн.)	–208,00	—	—
	C ₃ H ₈ O ₃ (ж.) глицерин	–666,0	–479,49	204,60
	C ₆ H ₁₂ O ₆ (тв.)	–1260,00	–919,20	288,9
	Si (тв.)	0,00	0,00	18,7
	SiO ₂ (тв.), кварц	–859,40	–805,00	41,84
	Ge (тв.)	0,00	0,00	42,42
	Sn (тв.), серое	2,50	4,60	44,8
	Sn (тв.), белое	0,00	0,00	51,5
	SnO (тв.)	–286,00	–256,90	56,5
	SnO ₂ (тв.)	–580,80	–519,30	52,3
	Pb (тв.)	0,00	0,00	64,89
	Pb ²⁺ (водн.)	1,60	–24,30	21,0
	PbO (тв.), красный	–219,20	–189,30	67,8
	PbO (тв.), желтый	–217,90	–188,50	69,5
	PbO ₂ (тв.)	–276,60	–219,00	76,6
	PbS (тв.)	–94,31	–92,68	91,21
	PbSO ₄ (тв.)	–918,40	–811,24	174,28
	N ₂ (г.)	0,0	0,00	191,49
	NO (г.)	90,37	86,668	210,62
	NO ₂ (г.)	33,85	51,84	240,5
	NO ₃ [–] (водн.)	–206,57	–110,60	146,0
	N ₂ O (г.)	81,55	103,60	220,0
	N ₂ O ₄ (г.)	9,661	98,286	304,3
	NH ₃ (г.)	–46,19	–16,64	192,5
	NH ₃ (водн.)	–80,83	–26,60	110,0
	NH ₄ ⁺ (водн.)	–132,8	–79,50	112,8
	NH ₄ Cl (тв.)	–315,4	–203,90	94,6
	N ₂ H ₄ (ж.)	50,42	—	—
	NH ₂ –CO–NH ₂ (тв.)	–332,2	–197,20	104,6
	(NH ₄) ₂ SO ₄ (тв.)	–1179,3	–900,35	220,3
	P (тв.), белый	0,0	0,00	44,4

	Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S° Дж/(К·моль)
	P (тв.), красный	–18,0	–14,00	29,0
	P ₂ O ₅ (тв.)	–1492,0	–1348,80	114,5
	PCl ₅ (г.)	–398,9	–324,60	353,0
	H ₃ PO ₄ (тв.)	–1281,14	–	–
	As (тв.), серый металл	0,0	0,00	35,0
	AsH ₃ (г.)	171,54	–	–
	H ₃ AsO ₄	–900,40	–	–
VI А	O ₂ (г.)	0,0	0,00	205,03
	OH [–] (водн.)	–229,94	–157,30	–105,0
	H ₂ O (г.)	–241,8	–228,59	188,72
	H ₂ O (ж.)	–285,84	–237,19	69,94
	H ₂ O ₂ (ж.)	–187,6	–113,70	92,0
	H ₂ O ₂ (водн.)	–191,1	–131,67	–
	S (тв.), орторомбическая	0,0	0,00	31,9
	S (тв.), моноклинная	0,30	0,096	32,6
	S ^{2–} (водн.)	41,8	83,70	–
	SO (г.)	79,58	53,47	221,9
	SO ₂ (г.)	–296,9	–300,40	248,5
	SO ₃ (г.)	–395,2	–370,40	256,2
	H ₂ S (г.)	–20,15	–33,02	205,6
	H ₂ S (водн.)	–39,0	–27,40	122,0
	SO ₄ ^{2–} (водн.)	–907,51	–741,99	17,15
	H ₂ SO ₄ (ж.)	–627,98	–527,31	132,38
VII Б	F ₂ (г.)	0,0	0,00	203,0
	HF (г.)	–269,0	–271,00	173,5
	Cl ₂ (г.)	0,0	0,00	222,95
	Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	–	–
	HCl (г.)	–92,312	–95,265	186,68
	HCl (водн.)	–167,46	–131,17	55,2
	HClO (водн.)	–116,4	–79,956	130,0
	Br [–] (водн.)	–120,9	–102,82	80,71
	Br ₂ (г.)	30,7	3,14	245,35
	Br ₂ (ж.)	0,0	0,00	152,3
	HBr (г.)	–36,2	–53,22	198,48
	I [–] (водн.)	–55,94	–51,67	109,4
	I ₂ (г.)	62,24	19,40	260,5
	I ₂ (тв.)	0,0	0,00	117,0
	I ₂ (водн.)	21,0	16,43	–
	HI (г.)	26,0	1,30	206,3

Стандартные энтальпии сгорания некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$, кДж/моль
CH_4 (г.)	890,4
C_2H_6 (г.)	1560
C_2H_2 (г.)	1300
C_2H_4 (г.)	1411
C_3H_8 (г.)	2218
C_3H_6 (г.) – пропилен	2058
C_4H_{10} (г.)	2877
C_5H_{12} (г.)	3536
C_6H_{12} (ж.)	3912
C_6H_{14} (ж.)	4163
C_6H_6 (ж.)	3268
C_8H_{12} (ж.)	5512
C_{10}H_8 (тв.)	5157
CH_3OH (ж.)	726
CH_3CHO (г.)	1193
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.)	1368
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж.)	2231
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (тв.)	3054
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (ж.)	3393
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (тв.) – мочеви́на	632
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (тв.) – глицерин	964
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (тв.) – α -D-глюкоза	2802
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (тв.) – β -D-глюкоза	2808
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (тв.) – сахароза	5645

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25 °С**

<i>Электролит</i>	K_d	$pK = -\lg K_d$
Азотистая кислота HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Борная кислота (орто) H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Кремниевая кислота H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,80
Лимонная кислота $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,88 6,40
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Серная кислота H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	1,80 7,21
Сероводород H_2S	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$	7,22 14,00
Угольная кислота H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фосфорная кислота (орто) H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Циановодород HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

**Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы
при 25 °С (298 К)**

Полуреакции	E^0 , В
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	–3,045
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	–2,714
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	–2,925
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	–2,925
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	–2,923
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	–2,906
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	–2,866
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	–2,522
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	–2,363
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	–2,30
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	–2,07
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	–1,847
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	–1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	–1,628
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	–1,529
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	–1,30
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	–1,186
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	–1,180
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	–1,12
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	–1,050
$\text{FeS} + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	–1,01
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	–0,90
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	–0,828
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	–0,770
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	–0,763
$\text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2e^- = \text{Zn}(\text{Hg})$	–0,7627
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	–0,744
$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	–0,71
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	–0,61
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	–0,578
$\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^-$	–0,563
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	–0,529
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	–0,510
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	–0,46
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	–0,440
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	–0,408
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	–0,403
$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	–0,369

$\text{Ti}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}$	-0,3363
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,20
$\text{AgI} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,47
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{D}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0,0034
$\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000
$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ge}$	+0,01
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0,05
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0732
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	+0,401
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,521
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,535
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54
$\text{Te}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Te}$	+0,56
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- = \text{CuCl}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
$\text{Rh}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Rh}$	+0,60
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- = \text{CuBr}$	+0,657
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,72
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 2\text{Cl}^-$	+0,73

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,7991
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	+0,854
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{Hg}^{2+} + \text{e}^- = \text{Hg}^+$	+0,91
$2\text{Hg}^+ + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,934
$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	+0,987
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+1,20
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,167
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,4
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1,498
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	+1,691
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,763
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	+2,20
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}$	+3,06