

Факультет сокращенной подготовки

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ



Уральский государственный экономический университет

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания и задания к контрольной работе
для студентов специальностей 26.05.01
«Технология продуктов общественного питания»,
26.02.02 «Технология хлеба, кондитерских
и макаронных изделий»

УТВЕРЖДАЮ
Первый профессор университета

A handwritten signature in black ink, appearing to read "А. Т. Тертышный".

А. Т. Тертышный

Екатеринбург
2005

Общие указания

Методические указания по физической и коллоидной химии составлены на основании программы, разработанной кафедрой общей химии для специальностей «Технология продуктов общественного питания» и «Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий». В соответствии с учебным планом предусмотрено выполнение одной контрольной работы.

Цель и задачи. Курс «Физическая химия» является теоретической и практической базой всех химических дисциплин, тесным образом связан с химической технологией, физико-химическим контролем и имеет большое значение в различных отраслях промышленности: пищевой, текстильной, металлургической, керамической и др. При прохождении курса «Физическая химия» следует повторить соответствующие разделы математики, физики и химии.

Изучение курса ставит следующие задачи:

способствовать развитию у студентов химического мышления;

дать студентам определенный комплекс химических знаний, необходимых для успешного усвоения специальных дисциплин;

показать связь с методами аналитического контроля пищевых производств;

развить химическую грамотность и понимание химических процессов как основы для дальнейшего изучения физико-химических методов;

выработать навыки и умения самостоятельного выполнения работ и обобщения полученных результатов.

Самостоятельная работа с книгой. Самостоятельное изучение химии по книге студенту следует рассматривать как свою основную работу. Осваивать материал курса нужно по темам с учетом вопросов программы. Изучая курс по книге, следует обязательно пользоваться предметными указателями (в конце книги), при первом чтении не задерживаться на математических выводах, на составлении уравнений реакций, но стараться получить общее представление об излагаемых вопросах.

При повторном чтении следует постараться усвоить все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, принцип составления уравнения реакций. При этом глубже следует вникать в сущность вопроса. Такой подход к изучению разделов способствует более глубокому и прочному усвоению материала.

В тех случаях, когда материал поддается систематизации, необходимо составлять графики, таблицы, схемы. Пока какой-либо раздел не усвоен, переходить к изучению следующих разделов не следует. Изучение должно сопровождаться выполнением упражнений и решением типовых задач.

Выполнение контрольной работы. Решение задач – один из лучших методов самопроверки прочности усвоения теоретического материала. К выполнению контрольной работы следует приступать после изучения нужного раздела курса и решения типовых примеров.

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы. Для замечаний рецензента необходимо оставлять поля на каждой странице. В конце работы следует указать использованную литературу (автор, название, год и место издания), поставить дату и свою подпись. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Для выбора номера задач, которые должен решить студент из каждой темы, необходимо сделать следующее:

1. Написать на первой странице тетради полностью свою фамилию, имя и отчество; например, Попов Иван Федорович.
2. Выписать в ряд три первые буквы фамилии, имени и отчества и пронумеровать их римскими цифрами. Римские цифры соответствуют номерам задач.
3. Для выбора варианта каждой задачи надо букву, стоящую над номером задачи, найти в табл. 1. Номер строки, в которой находится данная буква, соответствует номеру варианта. Номера варианта записываются под номером задач.

Таблица 1

Выбор номера варианта

№ варианта	Буква, соответствует номеру задачи
	А, Р
	Б, С
	В, Т
	Г, У
	Д, Ф
	Е, Ё, Х
	Ж, Ц
	З, Ч
	И, ІІІ
	К, ІІІ
	Л, Ь, Ъ
	М, Ы
	Н, Э
	О, Ю
	П, Я

Для нашего примера получим следующую таблицу:

Таблица 2

Начальные буквы Ф.И.О.	П	О	П	И	В	А	Ф	Е	Д
№ задач	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	15	14	15	9	3	1	5	6	5

Составленную табл. 2 студент записывает на первой странице под фамилией, именем, отчеством.

4. Перед решением каждой задачи нужно записать ее номер, номер вашего варианта, условие задачи и привести подробное решение задачи с объяснением хода решения.

Работа, выполненная по самовольно выбранному варианту, небрежно оформленная или имеющая неверные ответы, не засчитывается. Студенты, не выполнившие контрольную работу, допускаться к лабораторным работам не будут.

Контрольная работа, прорецензированная и заченная преподавателем после собеседования, остается на кафедре.

Библиографический список

1. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964.
2. *Глазов В.М.* Основы физической химии. М.: Высшая школа, 1981.
3. *Зайцев О.С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Высшая школа, 1973.
4. *Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф.* Коллоидная химия. М.: Агар,
5. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1969.
6. *Кудряшов И.В., Каретников Г.С.* Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
7. *Кузнецов В.В.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1976.
8. *Мушкабаров Н.Н.* Физическая и коллоидная химия. М., 2001.
9. *Пасынский А.Г.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа.

10. *Писаренко А.П., Постелова К.А., Яковлев А.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1969.
11. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. М.: Высшая школа 1984.
12. *Хмельницкий Р.А.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1988.
13. *Щукин Е.Д. и др.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.
14. *Ярославцев А.Б.* Основы физической химии. М.: Научный мир, 2001.

Таблицы некоторых величин, необходимых для решения контрольных задач

Г а б л и ц а 3

Термодинамические величины некоторых веществ при стандартных условиях

Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/град моль	Вещество	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/град моль
Cl ₂		223,0	NH ₄ Cl (тв)	-315,4	94,6
H ₂		130,6	NO	90,4	210,6
N ₂		191,5	NO ₂	33,9	240,5
O ₂		205,0	N ₂ O ₄ (г)	9,4	304,3
S (тв)		31,9	SO ₂	-296,9	248,1
CO	-110,5	197,4	SO ₂ Cl ₂ (г)	-358,7	311,3
CO ₂	-393,5	213,6	SO ₃ (г)	-395,2	256,2
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	CH ₄	-74,9	186,2
CaCO ₃	-1 206,0	92,9	C ₂ H ₂	226,8	200,8
CaO	-635,1	39,7	C ₂ H ₄	52,3	219,4
Ca(OH) ₂	-986,2	83,4	C ₂ H ₆	-84,7	229,5
HCl (г)	-92,3	186,7	C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2
H ₂ O	-241,8	188,7	C ₆ H ₁₂ (ж)	-123,1	298,2
MgO	-601,2	26,9	CH ₃ OH (ж)	-201,3	239,7
Mg(OH) ₂	-924,7	63,1	CH ₃ CHO (г)	-166,0	264,2
NH ₃	-46,2	192,5	CH ₃ COOH (ж)	-404,6	159,8
			C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7

Таблица 4

**Теплота сгорания органических соединений
в стандартных условиях**

Соединение	ΔH°_f , кДж/моль	Соединение	ΔH°_f , кДж/моль
C графит	-393,5	C ₇ H ₆ O ₂ бензойная кислота	-3 227,5
H ₂ водород	-286,8	C ₁₈ H ₃₅ O ₂ олеиновая кислота	-1 127,5
S сера	-297,9	C ₆ H ₁₂ O ₆ глюкоза	-2 815,8
N ₂ азот	90,4	C ₁₀ H ₁₆ O камфора	-5 904,0
CH ₄ метан	-890,3	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ сахароза	-5 648,0
C ₂ H ₂ ацетилен	-1 299,6	CS ₂ сероуглерод	-1 075,0
C ₂ H ₄ этилен	-1 411,0	CH ₃ ON ₂ мочевина	-634,3
C ₂ H ₆ этан	-1 560,0	C ₂ N ₂ дивиан	-1 087,8
C ₇ H ₈ толуол	-3 910,0	C ₃ H ₅ O ₂ N ₃ нитроглицерин	-1 541,4
CH ₃ O метиловый спирт	-726,6	C ₅ H ₅ N пиридин	-2 755,2
C ₂ H ₆ O этиловый спирт	-1 367,0	C ₆ H ₅ O ₂ N ₃ тринитробензол	-2 778,2
C ₃ H ₈ O ₃ глицерин	-1 664,4	C ₆ H ₅ O ₇ N ₃ пикриновая кислота	-2 560,2
C ₃ H ₆ O ацетон	-1 789,8	C ₆ H ₄ O ₄ N ₂ динитробензол	-2 944,3
C ₄ H ₈ O ₂ этилацетат	-2 254,2	C ₆ H ₅ O ₂ N нитробензол	-3 091,2
C ₄ H ₁₀ O диэтиловый эфир	-2 730,9	C ₆ H ₅ O ₃ N нитрофенол	-2 884,0
CH ₂ O ₂ муравьиная кислота	-256,5	C ₆ H ₅ N анилин	-3 396,2
C ₂ H ₄ O ₂ уксусная кислота	-837,8		

Таблица

Значения нормальных электродных потенциалов при 25 °C, В

Окислительно-восстановительная пара	Нормальный электродный потенциал, Е°, В
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+ 1,51
ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	+ 1,45
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	+ 1,36
Cl ₂ /Cl ⁻	+ 1,33
JO ₃ ⁻ /J ₂	+ 1,19
VO ₂ ⁺ /V ²⁺	+ 1,00
Ag ⁺ /Ag	+ 0,799
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+ 0,77
C ₆ H ₅ O ₂ ⁻ /C ₆ H ₅ (OH) ₂	+ 0,70
BrO ₃ ⁻ /BrO ⁻	+ 0,54
Cu ²⁺ /Cu	+ 0,344
Ag, AgCl _{TB} /Cl ⁻	+ 0,222
Sb ³⁺ /Sb	+ 0,200
Cu ²⁺ /Cu ⁺	+ 0,15
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,15
Pb ²⁺ /Pb	-0,127
Ag, AgJ _{TB} /J	-0,152
Ni ²⁺ /Ni	-0,230
Co ²⁺ /Co	-0,270
Cd ²⁺ /Cd	-0,402
Fe ³⁺ /Fe	-0,440
Zn ²⁺ /Zn	-0,76

Основные вопросы, изучаемые в курсе «Физическая и коллоидная химия»

Основы химической термодинамики

Тема I

Формулировка и физическая сущность первого закона термодинамики. Внутренняя энергия как функция состояния системы. Математическое выражение первого закона термодинамики.

Применение первого закона термодинамики к изменению состояния идеального газа в различных процессах: изохорном, изобарном, изотермическом, адиабатическом, циклическом, в изолированной системе.

Работа расширения идеального газа в различных процессах: изобарном, изотермическом, изобарно-изотермическом, адиабатическом.

Расчет количества теплоты в изобарном и изохорном процессах. Понятие о теплоемкости. Теплоемкость истинная и средняя. Теплоемкость при постоянном давлении и при постоянном объеме. Расчет теплоемкости из молекулярно-кинетической теории газов.

Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Тепловой эффект реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении. Связь между ними. Зависимость теплового эффекта от температуры.

Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов химических реакций. Теплота образования. Теплота сгорания.

Формулировка и физическая сущность второго закона термодинамики. Понятие об обратимых и необратимых процессах.

Энтропия как функция состояния системы. Возрастание энтропии в замкнутой системе. Расчет изменения энтропии в различных процессах (при изотермическом расширении и сжатии, при нагревании и охлаждении, при агрегатных переходах).

Контрольная задача № I, II.

Предметом химической термодинамики является применение законов классической термодинамики к физико-химичес-

ким явлениям. Она рассматривает тепловые эффекты химических реакций, фазовые переходы и химические равновесия. Термодинамический метод помогает, не прибегая к опыту, решать вопрос о возможности протекания реакции, ее направлении, нахождении предела ее протекания, выборе оптимального режима.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией.

Тепловым эффектом химической реакции называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается в необратимом процессе при постоянном объеме или давлении и при условии, что продукты реакции и исходные вещества имеют одинаковую температуру и отсутствуют другие виды работ, кроме расширения.

Открытый русским ученым Гессом закон, представляющий собой одну из формулировок первого закона термодинамики, является основным для термохимии. Важное значение имеет зависимость теплового эффекта реакции от температуры, которая дается законом Кирхгофа.

Оба закона позволяют решать многие практические задачи материаловедения, связанные с вычислением тепловых эффектов, сопровождающих различные физико-химические процессы; находить теплоты образования соединений по теплотам сгорания веществ, измеренным в калориметрических приборах, теплоты растворения, нейтрализации, энергетическую ценность топлива, определять калорийность пищевых продуктов и т.д.

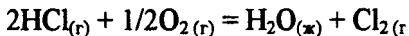
По закону Гесса тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, т.е. от природы исходных и получаемых веществ и от физических свойств, и не зависит от пути протекания процесса, т.е. от промежуточных состояний системы; при этом предполагается, что единственной работой является работа против сил внешнего давления. Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект реакции путем суммирования тепловых эффектов промежуточных реакций.

эффект реакции не остается постоянным, а изменяется согласно закону Кирхгофа. Например, теплота образования газообразной воды из H_2 и O_2 при температуре 500 °C увеличивается сравнительно со стандартными условиями на 1,6%.

Решение типовых задач

Задача 1

Рассчитайте тепловой эффект реакции



для стандартных условий (в скобках указано агрегатное состояние вещества).

Решение

В табл. 3 находим теплоту образования всех участников реакции. Обратим внимание на то, что теплоты образования для простых веществ и элементов в стандартном состоянии приняты равными нулю. В табл. 3 приведены основные термодинамические характеристики для участников реакции, которые потребуются в дальнейшем.

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{H_2O(x), 298}^0 + \Delta H_{Cl_{2(r)}, 298}^0 - 2\Delta H_{HCl(r), 298}^0 - 1/2\Delta H_{O_{2(r)}, 298}^0 = \\ &= -241,84 - 2(-92,30) = -57,24 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Реакция сопровождается выделением 57,24 кДж.

Различают тепловой эффект реакции при постоянном давлении (Q_p) и при постоянном объеме (Q_v). Изобарный тепловой эффект равен убыли энталпии реагирующих веществ $Q_p = -\Delta H^0$. Следовательно, $Q_p = 57,24 \text{ кДж}$.

Изохорный тепловой эффект равен

$$Q_v = Q_p + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ.

$$\Delta n = 1 - 2 - \frac{1}{2} = -1 \frac{1}{2} = -1,5 \text{ моль.}$$

$$Q_v = 57\ 240 \text{ Дж} - 1,5 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot K \cdot 298 \text{ К} = \\ = 53\ 525,43 \text{ Дж.}$$

Ответ: $\Delta H^0 = -57,24 \text{ кДж};$

$Q_p = 57,24 \text{ кДж};$

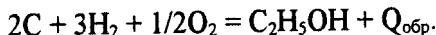
$Q_v = 53,53 \text{ кДж.}$

Задача 2

Вычислить тепловой эффект реакции образования этилового спирта по теплотам сгорания участвующих в реакции веществ.

Решение

Составляем уравнение реакции образования этилового спирта из элементов:



Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{p-\text{цик}}^0 = (2 \Delta H_{сгор(C)}^0 + 3 \Delta H_{сгор(H_2)}^0) - \Delta H_{сгор(C_2H_5OH)}^0$$

В табл. 4 находим теплоты сгорания всех участвующих в реакции веществ. Подставляя эти значения в формулу решения, получаем:

$$\Delta H_{p-\text{цик}}^0 = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-286,8) - (-1\ 367,0) = -280,4 \text{ кДж;}$$

$$Q_{обр} = -\Delta H^0 = 280,4 \text{ кДж.}$$

Ответ: Тепловой эффект реакции 280,4 кДж. Реакция экзотермическая.

Тема II

Термодинамические потенциалы: изохорно-изотермический, изобарно-изотермический. Максимальная и максимально полезная работа. Направление процессов в изохорно- и изобарно-изотермических системах. Условия термодинамического равновесия.

Изотерма, изобара и изохора химической реакции. Химическое сродство. Максимальная работа как мера химического сродства.

Закон действующих масс. Константа равновесия (K_p и K_c). Связь между ними. Зависимость константы равновесия от температуры. Сдвиг химического равновесия при изменении температуры.

Применение второго закона термодинамики к агрегатным переходам. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Равновесие в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса. Применение правила фаз для однокомпонентных систем. Диаграмма равновесия воды.

Контрольная задача № III.

Химические равновесия

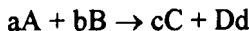
В указанной теме рассматривается вывод закона действующих масс на основании кинетических положений. Необходимо ознакомиться с понятием «константа равновесия» и выражением константы равновесия через равновесные концентрации или парциальные давления компонентов.

Следует ознакомиться также с правилом смещения химического равновесия, сформулированным Ле Шателье. При изучении вопроса о химическом равновесии надо обратить внимание на анализ уравнений изотермы и изохоры реакций Вантоффа.

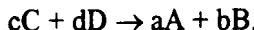
Химическим равновесием называют такое состояние обратимого процесса



при котором скорость прямой реакции



равна скорости обратной реакции



Ученис о химическом равновесии позволяет рассчитывать выход продуктов реакции и раскрывает принцип управления химическими реакциями.

При химическом равновесии отношение произведения молярных равновесных концентраций веществ, получающихся в результате реакции, к произведению молярных равновесных концентраций исходных веществ есть величина постоянна при данной температуре. Эта постоянная K_c называется константой химического равновесия.

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Изменение концентрации одного из реагирующих веществ вызывает такое изменение концентрации остальных веществ при котором значение константы равновесия остается неизменным при заданной температуре.

Константу равновесия можно выразить через парциальные равновесные давления участников реакции, если они газообразные:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Для реальных (неидеальных) систем константу химического равновесия выражают через равновесные активности или конгитивности.

Разберите по учебнику, в каких случаях используется или иная константа равновесия и как они связаны между собой.

Существует связь между термодинамическими потенциалами (энергией Гиббса ΔG) и константой химического равновесия.

сия. Она выражается уравнением изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа):

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_c^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

где $P_A^a, P_B^b, P_c^c, P_D^d$ неравновесные парциальные давления участников реакции.

Уравнение используется для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре. Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать максимально полезную работу химической реакции.

Способность различных химических реакций к самопротивольному протеканию сравнивают друг с другом в стандартных условиях, когда парциальные давления участников реакции равны 1 атм или концентрации исходных веществ и продуктов реакции равны 1 моль/л при температуре 298 К. В этом случае уравнение изотермы химической реакции имеет вид

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p$$

где ΔG_{298}^0 – стандартное значение энергии Гиббса.

Решение типовых задач

Задача

Термодинамические характеристики веществ, принимающих участие в реакции



приведены в табл. 3. Рассчитать ΔG , K_p и K_c при температуре 1 800 К.



Решение

Определяем изменение энталпии и энтропии в процессе реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{CaO}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{CaCO}_3}^0$$

$$\Delta H_{298}^0 = (-635\ 100 - 393\ 510) - (-1\ 206\ 000) = 177\ 390 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{CaO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{CaCO}_3}^0$$

$$\Delta S_{298}^0 = 39,7 + 213,6 - 92,9 = 160,4 \text{ Дж/К}$$

Рассчитаем ΔG и K_p при температуре 1 800 К. Принимаем для приближенных расчетов, что ΔH и ΔS не зависят от температуры.

$$\Delta G_{1800} = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G_{1800} = 177\ 390 - 1800 \cdot 160,4 = -111\ 330,6 \text{ Дж}$$

Используя интегральную форму уравнения изобары, вычислим K_p при 1 800 К.

$$\lg K_p = -\Delta G / 2,3RT$$

$$\lg K_{p1800} = +111\ 330,6 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 1800) = 3,3$$

Отсюда

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 10^{3,3} = 5 \cdot 10^3$$

При 1 800 К $\Delta G < 0$ и давление CO_2 над CaCO_3 превышает 1 000 атм, т.е. равновесие сдвинуто в сторону образования CaO и CO_2 . Прямая реакция при 1 800 К может идти самопроизвольно.

Далее находим значение K_c по формуле

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

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

где Δn равно разности между числами молей газообразных веществ, полученных и исходных:

$$\Delta n = 1 - 0 = 1,$$

откуда

$$K_c = K_p (RT)^{-1}$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{5 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 1800} = 0,33$$

Кинетика химических реакций

Тема III

Скорость и константа скорости химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Кинетические уравнения для реакций первого и второго порядка. Период полураспада дляmono- и бимолекулярных реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.

Контрольная задача № IV.

В указанной теме изучается кинетика химических реакций, рассматриваются закономерности течения химических процессов, приводящих к состоянию равновесия исходных и образующихся веществ. Изучение химической кинетики позволяет уяснить механизм химических реакций.

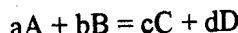
При рассмотрении вопроса о скорости химической реакции пользуются выражением $\frac{dC}{dt}$, называемым «истинной скоростью химической реакции». Это выражение употребляется со знаком «минус», если С является концентрацией исходного вещества, так как эта концентрация убывает со временем, и со знаком плюс, если под С подразумевается концентрация продуктов реакции. В большинстве случаев эта производная употребляется со знаком «минус». Надо разобрать вывод уравнения для константы скорости реакции первого порядка; обратить внимание на большое значение кинетической классификации. Это даст возможность решить ряд задач прикладного значения, например:

- а) определение константы скорости реакции, характеризующей течение процесса;
- б) выход вещества через заданный промежуток времени и т.д.

Надо иметь в виду, что молекулярность и формальный порядок реакции не всегда совпадают. В связи с этим надо ознакомиться с псевдомономолекулярными реакциями. Следует усвоить понятие об активных молекулах и цепных реакциях.

Далее необходимо ознакомиться с факторами, влияющими на скорость химических реакций, и с понятиями о гомогенном и гетерогенном катализе; обратить внимание на большое значение катализаторов в производстве продовольственных товаров.

Основной закон кинетики



При постоянной температуре скорость данной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возвещенных в соответствующие степени:

$$V = k C_A^a \cdot C_B^b$$

где k – константа скорости химической реакции (при $C_A = C_B = 1$ моль/л $k = V$).

Кинетические уравнения химических реакций

Порядок	Уравнения кинетики		$\tau_{1/2}$	Размерность k
	дифференциальная форма	интегральная форма		
0	$-\frac{dc}{dt} = k$	$c_0 - c = kt$	$\frac{c_0}{2k}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{с}}$
1	$-\frac{dc}{dt} = kC$	$\ln \frac{c_0}{c} = kt$	$\frac{\ln 2}{k}$	с^{-1}
2	a) $2A \rightarrow P$ $-\frac{dc}{dt} = kc^2$ б) $A + B \rightarrow P$ $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A c_B$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ $\frac{1}{c_B - c_A} \ln \frac{c_B \cdot c_A^0}{c_A \cdot c_B^0} = kt$	$\frac{1}{kc_0}$	$\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}$ $\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}$

где c_0 – исходная концентрация;
 c – равновесная концентрация;
 t – время;
 k – константа скорости.

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости химической реакции от температуры дает эмпирическое правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент

Более точная зависимость скорости химической реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2},$$

где E_a – энергия активации реакции.

После интегрирования получаем

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Это уравнение используется для расчета энергии активации, если известны значения константы скорости реакции при двух температурах.

Решение типовых задач

Задача 1

Вычислить время, в течение которого в химической реакции первого порядка прореагирует 30% исходного вещества, если $k_1 = 6 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$.

Решение

Используем уравнение для константы скорости реакций первого порядка:

$$k_1 = \frac{2,303}{t_x} \cdot \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}$$

где C_0 – исходная концентрация вещества, моль/л;

C_x – количество молей вещества, вступивших в реакцию к моменту t_x от начала опыта.

Для нашего случая $C_0 = 100\%$, $C_x = 30\%$.

$$k_1 = \frac{2,303}{t_x} \cdot \lg \frac{100}{100 - 30}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} t_x &= \frac{2,3}{6 \cdot 10^{-10}} \cdot \lg \frac{100}{70} = 10^{10} \cdot \frac{2,3}{6} \cdot \lg 1,43 = \\ &= 10^{10} \cdot 0,382 \cdot 0,155 = 5,95 \cdot 10^8 \text{ с.} \end{aligned}$$

Задача.2

Как изменится скорость реакции: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?

Решение

По закону действующих масс скорость данной реакции

$$V = k P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

При уменьшении объема газовой смеси давление P_{SO_2} и P_{O_2} увеличится в 3 раза, следовательно, скорость реакции при измененных условиях

$$V_1 = k(3P_{\text{SO}_2})^2 \cdot 3P_{\text{O}_2}$$

Изменение скорости равно $\frac{V_1}{V} = \frac{k \cdot 3^2 P_{\text{SO}_2}^2 \cdot 3P_{\text{O}_2}}{k \cdot P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = 27$ раз

Теория растворов

Тема IV

Растворы неэлектролитов. Относительное понижение упругости пара над раствором. Закон Рауля.

Повышение температуры кипения растворов. Эбулиоскопия.

Понижение температуры замерзания раствора. Криоскопия.

Оsmотическое давление.

Контрольная задача № V.

При изучении данной темы следует обратить внимание на гидратную теорию растворов Д.И. Менделеева. Знакомясь с теорией Вант-Гоффа и открытым им законом осмотического давления, нужно иметь в виду, что установленные теорией зако-

номерности являются справедливыми только по отношению к разбавленным растворам.

Закон Рауля и его математическое выражение в области теории растворов имеют большое значение. Анализируя формулу Рауля, можно сделать вывод, что относительное понижение упругости пара над раствором зависит не от природы растворенного вещества, а лишь от относительного количества его молей в растворе. Далее закон Рауля дает возможность установить пропорциональную зависимость между понижением давления насыщенного пара над раствором и повышением температуры кипения или понижением температуры замерзания раствора. Эти закономерности справедливы для разбавленных растворов нелетучих веществ неэлектролитов в летучих растворителях. Благодаря такой зависимости были установлены криоскопические и эбулиоскопические константы для различных растворителей и молекулярные веса растворенных веществ. В растворах электролитов наблюдается отклонение от закона Вант-Гоффа. Объяснение по этому вопросу дает теория электролитической диссоциации.

Решение типовых задач

Задача 1

Рассчитайте при 30°C давление паров толуола над жидкой смесью, состоящей из 117,2 г бензола и 884,4 г толуола. При температуре 30°C давление пара чистого толуола 0,048 атм. Смесь бензола и толуола считать идеальной.

Решение

Определяем количество молей бензола и толуола в жидкой смеси:

$$n_6 = \frac{m}{M_6} = \frac{117,2}{76,11} = 1,5 \text{ моль},$$

где n_6 – количество молей бензола;

$M_6 = 76,11 \text{ г/моль}$ – молекулярная масса бензола.

$$n_t = \frac{m}{M_t} = \frac{884,4}{92,14} = 9,6 \text{ моль},$$

где n_t – количество молей толуола;

$M_t = 92,14 \text{ г/моль}$ – молекулярная масса толуола

Находим парциальное давление толуола в парах над смесью по формуле закона Рауля:

$$P = N^0 P^0$$

где P – парциальное давление компонента;

N^0 – молярная доля компонента;

P^0 – давление пара чистого компонента.

$$P = \frac{9,6}{100} \cdot 0,048 = 0,042 \text{ атм.}$$

Задача 2

Найти температуру кипения 18% водного раствора глюкозы ($M = 180$).

Решение

Следствие из закона Рауля

$$\Delta T_{\text{кип}} = C_m \cdot \epsilon,$$

где C_m – молярная концентрация раствора;

ϵ – эбулиоскопическая постоянная для воды, равная $0,52^\circ$.

Рассчитаем молярную концентрацию раствора глюкозы:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_0} = \frac{18 \cdot 1000}{180 \cdot 82} = 1,22,$$

1 000 – коэффициент перехода (масса волы).

Используя уравнение $\Delta T_{\text{кип}} = C_m \cdot \epsilon$, получим $\Delta T_{\text{кип}} = 1,22 \times 0,52 = 0,63$.

Зная $\Delta T_{\text{кип}}$, легко найдем $T_{\text{кип}}$ раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$$
$$T_{\text{кип}} = \Delta T_{\text{кип}} + T_{\text{кип}}^0 = 0,63 + 373 = 373,63 \text{ K},$$

где $T_{\text{кип}}^0$ – температура кипения воды;

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора глюкозы.

Ответ: $T_{\text{кип}} = 373,63 \text{ K}$; $t_{\text{кип}} = 100,63^\circ\text{C}$.

Электрохимия

Тема V

Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разведения.

Диссоциация сильных электролитов. Ионная сила раствора. Активность и коэффициент активности. Коэффициент электропроводности.

Ионное произведение воды. Водородный показатель и методы его определения.

Удельная и эквивалентная электропроводность растворов. Зависимость электропроводности от концентрации раствора. Экспериментальное определение электропроводности.

Возникновение электродного потенциала на границе металла-раствор. Формула Нернста. Нормальный электродный потенциал.

Электроды первого и второго рода. Уравнение Нернста для потенциала этих электродов. Каломельный и хлорсеребряный электроды.

Окислительно-восстановительный электрод. Хингидронный электрод. Формула Нернста для этих электродов.

Гальванические цепи. Экспериментальное определение ЭДС гальванических цепей. Нормальный элемент Вестона. Его использование в технике лабораторных работ.

Контрольная задача № VI.

Растворы электролитов

Данная тема рассматривает весьма большой вопрос о растворах электролитов и наблюдающихся в них закономерностях. При изучении растворов электролитов необходимо прежде всего остановиться на законах Фарадея и на числовом значении константы Фарадея.

Изучение электропроводности. Отличительной особенностью растворов электролитов является их способность проводить электрический ток, обусловленная существованием в этих растворах заряженных частиц-ионов.

Процесс диссоциации слабого электролита (KA) можно написать в общем виде:



Константу диссоциации можно выразить через концентрацию:

$$K_c = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]},$$

где K_c – константа диссоциации.

Связь константы диссоциации со степенью диссоциации (α) выражается уравнением Оствальда:

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

Для того чтобы поведение растворов электролитов можно было описать с помощью законов идеальных растворов, вместо концентрации в соответствующие уравнения подставляют активность, которая связана с концентрацией соотношением (для сильных электролитов)

$$a = \gamma \cdot C,$$

где a – активность ионов;

γ – коэффициент активности.

Коэффициент активности отражает влияние электростатического взаимодействия ионов на свойства растворов электролитов. В бесконечно разбавленных растворах, где это влияние отсутствует, коэффициент активности равен единице.

Способность раствора проводить электрический ток оценивается по удельной электрической проводимости (χ) и молярной электрической проводимости (λ) (эквивалентная электропроводимость), которые связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{C} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \text{ моль}$$

где C – молярная концентрация, моль \cdot м^{-3}

$$\text{См} - \text{сименс}, \frac{1}{\Omega \text{м}}$$

Молярная электрическая проводимость растворов с разбавлением увеличивается, достигая максимального значения λ_{∞} . Такое разбавление условно называется бесконечным. Кольрауш установил, что для бесконечно разбавленного раствора имеет место соотношение

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-,$$

где λ_{∞}^+ и λ_{∞}^- – предельные подвижности ионов при бесконечном разбавлении.

С разбавлением раствора степень диссоциации стремится к единице, поэтому для слабых электролитов можно принять

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Электродвижущие силы и электродные процессы

При ознакомлении с теорией гальванического элемента и ее математическим выражением нужно обратить внимание на размерность величин, входящих в формулу Нернста для электродного потенциала.

Следует рассмотреть таблицу нормальных потенциалов (электрохимический ряд напряжений) по водородному электроду и ознакомиться с техникой вычисления ЭДС различных гальванических элементов. Необходимо также получить ясное представление о потенциометрическом способе определения концентрации водородных ионов, растворимости труднорастворимых веществ и ознакомиться с принципом работы аккумулятора.

Переход энергии химической реакции в энергию электрического тока и обратно происходит в электрохимических системах, состоящих из электролитов и электродов. По направлению взаимного превращения электрической и химической форм энергии различают две группы электрохимических систем. При электролизе за счет внешней электрической энергии возникают химические реакции. Переход энергии химического процесса в электрическую осуществляется в химических источниках тока (гальванические элементы, аккумуляторы).

Электрод представляет собой электрохимическую систему, состоящую минимум из двух фаз. На границе раздела фаз протекает электродный процесс-реакция между компонентами фаз, в результате которой происходит переход электрических зарядов из одной фазы в другую. Каждая фаза при этом приобретает электрический заряд, и на границе их раздела создается двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала. Электрохимической характеристикой электрода является потенциал (ϕ), а электрохимической цепи – электродви-

жущая сила (ЭДС, Е), равная алгебраической сумме скачков потенциалов, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи (напряжение гальванического элемента).

Согласно уравнению Нернста потенциал любого электрода связан с активностью веществ, принимающих участие в электродном процессе, следующим образом:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_o}{a_b}$$

где φ^0 – стандартный потенциал данного электрода при $a_o = a_b = 1$;

R – универсальная газовая постоянная;

n – число электронов, участвующих в элементарном акте электрохимической реакции;

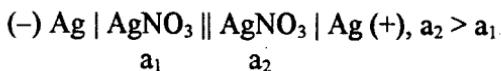
F – постоянная Фарадея;

a_o, a_b – активность окисленной и восстановленной формы вещества соответственно.

По свойствам веществ, участвующих в потенциалопределяющих процессах, принята следующая классификация электродов: первого и второго рода, окислительно-восстановительные электроды, мембранные электроды.

Из обратимых электродов (полуэлементов) могут быть составлены обратимые электрохимические системы, называемые электрохимическими цепями (парами, гальваническими элементами). Различают два основных вида электрохимических цепей – химические и концентрационные.

Элементы, составленные из двух полуэлементов, различающихся: а) концентрацией ионов в растворе, или б) концентрацией металла в амальгаме, или в) давлением газа, насыщающего инертный электрод, называются концентрационными. Например,



Решение типовых задач

Задача 1

Чему равна степень диссоциации 0,1н раствора молочной кислоты, если ее константа диссоциации при температуре 25°C равна $K_{дис} = 1,4 \cdot 10^{-4}$. Вычислить также значение эквивалентной электропроводности λ , если эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ равна $21,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Решение

Используют формулу Аррениуса $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ и формулу Ост-

вальда $K_{дис} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ при $\alpha <<$

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C, \text{ отсюда } \alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}}} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3}} = \sqrt{14 \cdot 10^{-4}} = 3,74 \cdot 10^{-2} = 0,0374$$

Зная степень диссоциации, легко найти $\lambda = \alpha \cdot \lambda_\infty$

$$\lambda = 0,0374 \cdot 21,6 = 0,808 = 0,81$$

Ответ: $\lambda = 0,81 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$; $\alpha = 0,0374$.

Задача 2

Вычислить ЭДС элемента (без учета диффузионного потенциала)



Нормальные потенциалы серебра и свинца соответственно равны (табл. 5):

$$\varphi_{Ag}^0 = +0,799 \text{ и } \varphi_{Pb}^0 = -0,126$$

Решение

Определяем электродные потенциалы свинца и серебра по формуле Нернста:

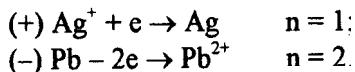
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a,$$

где φ^0 – нормальный потенциал металла;

a – активность ионов металлов;

n – число электронов, участвующих в процессе.

Для нахождения n следует записать электродные процессы:



Суммарная электрохимическая реакция



Таким образом, электрическая энергия, вырабатываемая гальваническим элементом, возникает за счет протекания в нем окислительно-восстановительной реакции.

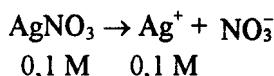
Для простоты расчетов в формуле

$$a = \gamma c,$$

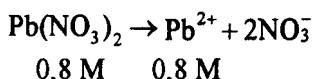
где c – концентрация ионов, моль/л;

γ – коэффициент активности ионов, γ принимаем равным

Тогда $a = c$. Находим концентрации ионов



$$C_{\text{Ag}^+} = 0,1 \text{ M}$$



$$C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,8 \text{ M}$$

Подставляем найденные значения в формулу Нернста.

$$\varphi_{\text{Ag}} = +0,799 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,74 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 0,8 = -0,129 \text{ В}$$

ЭДС представляет собой разность электродных потенциалов, следовательно,

$$\text{ЭДС} = E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} = 0,74 + 0,129 = 0,869 \text{ В}$$

Коллоидная химия

Тема VI

Поверхностное натяжение. Методы его определения. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора. Изотерма адсорбции Гиббса и ее анализ. Поверхностная активность.

Адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах. Уравнения Фрейндлиха и Лангмюра. Экспериментальное определение постоянных этих уравнений.

Коллоидные системы. Получение и оптические свойства коллоидных систем.

Мицелла, ее образование и строение. Электрокинетический потенциал. Изозелектрическое состояние и перезарядка.

Коагуляция коллоидных растворов. Порог коагуляции. Защитное число.

Эмульсии и пены. Получение и разрушение.

Набухание. Виды набухания. Степень набухания.

Гели (студни). Влияние концентрации, температуры и посторонних электролитов на застудневание.

Явление синерезиса и тиксотропии.

Контрольная задача № VII, VIII, IX.

Поверхностные явления и адсорбция

Данная тема является одной из наиболее важных в коллоидной химии, так как поверхностные явления имеют широкое производственное применение. Так, например, на явлениях смачивания, адсорбции основано обогащение руд, гетерогенный катализ, процессы крашения тканей, дубления кожи, осветления бульонов. Правильное хранение товаров с сохранением при этом их качества также связано с явлением адсорбции, так как многие товары сами поглощают водяные пары и газы, т.е. являются хорошими сорбентами.

Обратите внимание на то, что коллоидные системы термодинамически неустойчивы, так как обладают большим запасом свободной энергии. И в них все время протекают процессы коагуляции и коалесценции, приводящие к уменьшению поверхности раздела фаз $S_{\text{пов}}$, а следовательно, и к уменьшению свободной энергии. Уменьшить свободную энергию системы можно также и за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Далее надо изучить, что такое поверхностно-активные вещества и как они влияют на изменение поверхностного натяжения.

Необходимо понять уравнения адсорбции Гиббса, Лангмюра и Фрейндлиха и уметь начертить и объяснить зависимость адсорбции от концентрации по Гиббсу, Лангмюру и Фрейндлиху.

Следует ознакомиться и запомнить правило Пескова-Фаянса избирательной адсорбции ионов на твердой поверхности, так как это правило позволяет понять строение коллоидных частиц.

Далее надо остановиться на изучении сорбции газов и паров пористыми адсорбентами.

Понятие о коллоидных системах и их классификация. Методы получения. Коагуляция

Изучая материал, необходимо обратить внимание на особенности коллоидного состояния вещества и значение коллоидных систем и коллоидно-химических процессов в производстве многих промышленных и продовольственных товаров.

Необходимо твердо усвоить классификацию дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы и по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Основное отличие коллоидных и дисперсных систем от истинных растворов и газов заключается в том, что коллоидные системы гетерогенны и частицы их отделены от среды, в которой они находятся, поверхностью раздела. Причем общая поверхность частиц дисперсной фазы достигает очень большой величины. Поэтому и удельная поверхность частиц, т.е. суммарная поверхность частиц в единице объема или единице веса вещества в диспергированном состоянии, представляет величину порядка сотен и даже тысяч квадратных метров.

Надо обратить внимание на то, что коллоидные системы получают двумя способами: диспергированным и конденсационным. При диспергировании веществ в коллоидных мельницах или с помощью ультразвука истирающий эффект усиливается введением стабилизаторов. Получение коллоидных систем конденсационным методом также осуществляется в присутствии стабилизаторов.

Обратите внимание на то, что коллоидные системы обязательно подвергают очистке (диализу) от примесей электролита.

Далее необходимо научиться правильно писать формулу мицеллы золя, получаемого в результате реакции двойного обмена или каким-либо другим способом, следует ознакомиться с современными представлениями об устойчивости коллоидных

систем и изучить механизм и основные законы их коагуляции и стабилизации, так как эти законы широко используются в процессах изготовления многих промышленных и продовольственных товаров, их хранения и эксплуатации.

Высокомолекулярные соединения. Свойства растворов высокомолекулярных соединений. Гели и студни

При изучении этого раздела необходимо обратить внимание на способы получения и классификацию полимеров, а также на зависимость свойств полимеров от форм макромолекул, молекулярного веса полимера и химического состава мономера. Необходимо также специально остановиться на изучении агрегатного состояния и релаксационных процессах в полимерах.

Решение типовых задач

Задача 1

Коллоидный раствор получен в результате реакции обмена при смешивании равных объемов раствора AgNO_3 0,0005н и раствора KJ 0,0001н. Написать формулу мицеллы золя.

Решение

1. Известно, что вещество, которое берется в избытке, обычно является стабилизатором, в данном случае им будет AgNO_3 . Пишем реакцию обмена: $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgJ}\downarrow + \text{KNO}_3$.

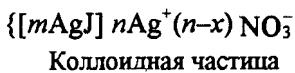
При данных условиях молекулы AgJ , конденсируясь, образуют ядро мицеллы $[\text{mAgJ}]$.

2. По правилу Пескова-Фаянса на любой твердой поверхности адсорбируются родственные ионы, находящиеся в избытке и имеющие общую атомную группировку. По условию в избытке соль AgNO_3 , которая диссоциирует на ионы Ag^+ и NO_3^- . Согласно правилу Пескова-Фаянса на ядре $[\text{mAgJ}]$ будут адсорбироваться ионы Ag^+ . Эти ионы плотно прилегают к ядру и называются потенциалопределяющими. Они образуют неподвиж-

ную часть двойного электрического слоя и определяют направление движения коллоидной частицы при электрофорезе к отрицательному электроду: $[m\text{AgJ}]n\text{Ag}^+ \rightarrow$ к катоду.

3. Далее положительно заряженные ионы Ag^+ притягивают из раствора часть находящихся в избытке ионов NO_3^- , и таким образом образуется адсорбционный слой противоионов $(n-x) \text{NO}_3^-$.

Ядро $[m\text{AgJ}]$, адсорбционный слой ионов $n\text{Ag}^+$ и противоионов $(n-x) \text{NO}_3^-$ образуют частицу, несущую положительный заряд, так как ионов Ag^+ больше на число x .



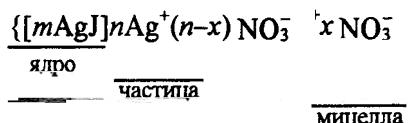
Другая часть противоионов $x \text{NO}_3^-$ образует диффузную часть двойного электрического слоя, окружающего ядро мицеллы.

4. Таким образом, мицелла – это агрегат молекул и ионов, состоящий из ядра и двойного электрического слоя. А двойной электрический слой состоит из адсорбционного слоя ионов и противоионов и диффузного слоя противоионов. Мицелла электронейтральна, так как число отрицательных ионов NO_3^- равно числу положительных ионов Ag^+ .

$$n\text{Ag}^+ = (n-x) \text{NO}_3^- + x \text{NO}_3^- = (n - x + x) \text{NO}_3^-;$$

$$n\text{Ag}^+ = n \text{NO}_3^-$$

Формула мицеллы золя



После составления формулы мицеллы надо начертить схему ее строения.

Задача 2

5 кг желатина при набухании поглотили 15 кг воды. Определить степень набухания желатина.

Решение

Степень набухания α рассчитываем по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 , m – масса желатина до и после набухания:

$(m - m_0)$ – масса поглощенной воды.

$$m - m_0 = m_{\text{воды}}$$

$$\text{Следовательно, } \alpha = \frac{15 \text{ кг}}{5 \text{ кг}} \cdot 100\% = 300\%$$

Ответ: $\alpha = 300\%$.

Контрольные задания

Задача

По теплотам сгорания веществ, участвующих в реакции (табл. 4), найти тепловой эффект образования указанного вещества.

Номер задачи	Вещество	Номер задачи	Вещество
1	Мочевина	9	К
2	Ацетон	10	М
3	Анилин	11	Э
4	Нитрофенол	12	Э
5	Нитробензол	13	Т
6	Пиридин	14	
7	Сероуглерод	15	
8	Сахароза		

Задача II

По термодинамическим данным, приведенным в табл. 3, найти ΔH^0 , Q_p и Q_v указанной реакции.

Номер задачи	Реакция
	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(x)}$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(x)} + 2 \text{Cl}_2$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(тв)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(x)} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ $4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(x)} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$ $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$
7	$\text{CaCO}_{3(тв)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_2$ $\text{S}_{(тв)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(x)} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$ $\text{S}_{(тв)} + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{CO}$
10	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
11	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(x)}$
12	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(x)}$

Окончание таблицы

Номер задачи	Реакция
13	$2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{CO}_2$
14	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$
15	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

Задача III

По термодинамическим данным, приведенным в табл. 3, найти ΔG , K_p и K_c приведенной реакции при указанной температуре (К).

Номер задачи	Реакция	Температура, К
1	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	900
2	$2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{CO}_2$	400
3	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	500
4	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$	300
5	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	800
6	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}$	500
7	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	380
8	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	400
9	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	600
10	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	500
11	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$	300
12	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	300
13	$\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	1 000
14	$\text{S}_{(\text{тв})} + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	800
15	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	300

Задача IV

1. Как изменится скорость прямой реакции, протекающей по уравнению $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$, если уменьшить объем газовой смеси в три раза?

2. Взаимодействие между оксидом углерода и хлором идет по уравнению $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$. Концентрация оксида углерода – 0,3 моль/л, а хлора – 0,2 моль/л. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию хлора до 0,6 моль/л, а концентрацию оксида углерода до 1,2 моль/л?

3. Реакция идет по уравнению: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. Исходные концентрации реагирующих веществ: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л, а концентрацию оксида азота до 0,06 моль/л?

4. Газовая смесь состоит из водорода и хлора. Реакция идет по уравнению $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить давление в 3 раза?

5. Как изменится скорость прямой реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$, если увеличить давление в пять раз?

Вычислить время, в течение которого при необратимой мономолекулярной реакции (константа скорости K , с^{-1}) прореагируют следующие количества вещества (C_x , %):

Номер варианта	$K, \text{с}^{-1}$	$C_x, \%$
6	$2,3 \cdot 10^{-4}$	75,0
7	$2,3 \cdot 10^{-4}$	99,9
8	$3,2 \cdot 10^{-5}$	99,0
9	$5,1 \cdot 10^{-3}$	90,0
10	$3,2 \cdot 10^{-5}$	80,0

Во сколько раз возрастет скорость химической реакции, если повысить температуру на ΔT градусов, а температурный коэффициент реакции равен ν ?

Номер варианта	ΔT	γ
	40	3
	30	4
	80	2
	40	4
	50	3

Задача V

Вычислить упругость пара над указанным раствором, если заданная упругость пара над чистым растворителем P^0 (Па).

Номер варианта	Раствор	P^0 , Па
	3% раствор анилина в эфире (молекулярная масса анилина 93, эфира – 74)	
2	5% раствор сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде	$9,81 \cdot 10^4$
3	Раствор, содержащий 0,5 моля растворенного вещества в 50 молях воды	$4,58 \cdot 10^4$
4	10% раствор мочевины $CO(NH_2)_2$	$9,81 \cdot 10^4$
5	Раствор, содержащий 9,206 г глицерина (молекулярная масса глицерина 92) в 360 г воды	$7,13 \cdot 10^3$
6	Раствор, содержащий 0,2 моля сахара в 450 г воды	$2,26 \cdot 10^3$

Найти осмотическое давление указанного раствора при температуре $0^\circ C$.

Номер варианта	Раствор
	0,02 М раствор глюкозы
	Раствор, содержащий 3,72 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 1 л
	0,03 М раствор незелектролита

Найти температуру замерзания указанного водного раствора (криоскопическая постоянная воды $1,86^\circ C$).

Номер варианта	Раствор
	Раствор, содержащий 68,4 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 1 000 г воды
	40% раствор этилового спирта C_2H_5OH в воде
	Раствор, содержащий 2 л метилового спирта и 9 л воды (плотность спирта $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$)

Найти температуру кипения указанного водного раствора (эбулиоскопическая постоянная воды $0,52\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Номер варианта	Раствор
	50% раствор сахара (молекулярная масса сахара 342)
	20% раствор сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)
	40% раствор этилового спирта (молекулярная масса спирта 46)

Задача VI

1. Сосуд для измерения электропроводности наполнен раствором сульфата меди, содержащим 0,1 моля CuSO_4 в 1 л. Поверхность каждого электрода 4 cm^2 . Расстояние между ними 7 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 23 Ом. Определить удельную и эквивалентную электропроводность этого раствора.

2. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты $1,4 \cdot 10^{-3}$. Эквивалентная электропроводность кислоты при разведении 256 л/моль равна $174,8\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{экв}^{-1}\cdot\text{см}^2$. Найти предельную эквивалентную электропроводность хлоруксусной кислоты.

3. Удельная электропроводность 0,1н раствора уксусной кислоты равна $4,6 \cdot 10^2\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Вычислить эквивалентную электропроводность этого раствора.

4. Удельная электропроводность 0,1н раствора уксусной кислоты равна $4,6 \cdot 10^{-2}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Вычислить степень диссоциации кислоты, если подвижности ионов водорода и ацетат-ионов соответственно равны $34,98\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{экв}^{-1}\cdot\text{м}^2$ и $4,09\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{экв}^{-1}\cdot\text{м}^2$.

5. Удельная электропроводность 0,02н раствора CH_3COONa равна $16,2 \cdot 10^{-2}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Найти эквивалентную электропроводность этого раствора.

Вычислить электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов А и В, и написать протекающую в нем реакцию. Значения нормальных электродных потенциалов приведены в табл. 5.

Номер варианта	Электрод А	Концентрация ионов в растворе, моль/л	Электрод В	Концентрация ионов в растворе, моль/л
6	Zn/ZnCl ₂	0,02	Fe/FeCl ₂	0,28
7	Zn/Zn(NO ₃) ₂	0,04	Ag/AgNO ₃	0,0037
8	Ag/AgNO ₃	0,06	Cd/Cd(NO ₃) ₂	0,8
9	Pb/Pb(NO ₃) ₂	0,03	Fe/FeSO ₄	0,138
10	Fe/FeCl ₂	0,02	Cu/CuSO ₄	0,48

Найти потенциал электрода, полученного погружением Pt проволоки в раствор приведенного состава. Значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в табл. 5.

Номер варианта	Раствор
	0,01 M KClO ₃ + 0,001 M KCl, pH = 1
	0,05 M SnCl ₄ + 0,01 M SnCl ₂
	0,1 M FeCl ₃ + 0,01 M FeCl ₂
	1 M KJ ₃ + 2 M J ₂ , pH = 2
	0,01 M KMnO ₄ + 0,01 M MnSO ₄ , pH =

Задача VII

1. Как связан общий запас свободной поверхностной энергии со степенью дисперсности (удельной поверхностью) и поверхностным натяжением? Что такое поверхностное натяжение?
2. Как влияют добавки посторонних веществ на поверхностное натяжение воды? Объяснить механизм действия поверхностно-активных веществ.
3. Как влияет концентрация поверхностно-активных веществ на поверхностное натяжение растворов? Приведите график и уравнение Шишковского.
4. Что такое поверхностная активность, как она изменяется с повышением молекулярной массы вещества в данном гомологическом ряду? Как вычислить величину поверхностной активности? Приведите график.
5. Методы измерения поверхностного натяжения (метод наибольшего давления пузырьков, метод счета капель, по высоте поднятия жидкости в капилляре). Сущность каждого метода. Расчетные формулы.

6. Изотерма адсорбции Гиббса и ее анализ. Объяснить знак «минус» в уравнении Гиббса.

7. Уравнение изотермы Лангмюра и ее анализ. Привести график изотермы адсорбции Лангмюра.

8. Как графически определять константы уравнения изотермы адсорбции Лангмюра? Каков физический смысл констант?

9. В каких случаях можно применять уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха? Как графически определить входящие в него константы?

10. В чем заключается избирательный характер адсорбции электролитов? Объясните правило Пескова-Фаянса для избирательной адсорбции ионов.

11. Как квалифицируются дисперсные системы по степени дисперсности и агрегатному состоянию?

12. Получение коллоидных систем методами диспергирования. Какие вещества могут служить стабилизаторами?

13. Получение коллоидных систем методами конденсации. Какое вещество служит стабилизатором при получении коллоидных растворов химическими методами?

14. Каковы причины возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз? Что такое электрохимический потенциал?

15. Как изменяется толщина диффузионного слоя и величина электрохимического потенциала при добавлении посторонних электролитов? Как это влияет на агрегативную устойчивость?

Задача VIII

Коллоидный раствор получен путем сливания равных объемов растворов А и В различных концентраций. Напишите формулу мицеллы, определите, какие ионы будут вызывать коагуляцию, и установите, какой из электролитов-коагулянтов будет иметь меньший порог коагуляции.

Номер варианта	Раствор А		Раствор В		Электролиты-коагулянты	
1	0,005н	As ₂ O ₃	0,004н	H ₂ S	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
2	0,002н	As ₂ O ₃	0,005н	H ₂ S	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄
3	0,0008н	AgNO ₃	0,0006н	K ₂ S	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃

Окончание таблицы

Номер варианта	Раствор А		Раствор В		Электролиты-коагулянты	
0,0004н	AgNO ₃	0,0001н	K ₂ S	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃	
0,005н	AgNO ₃	0,010н	KJ	Na ₂ SO ₄	Zn(NO ₃) ₂	
0,010н	AgNO ₃	0,005н	KJ	Na ₂ SO ₄	Zn(NO ₃) ₂	
0,008н	Ba(OH) ₂	0,005н	H ₂ SO ₄	CdCl ₂	Na ₂ SO ₄	
0,005н	Ba(OH) ₂	0,008н	H ₂ SO ₄	CdCl ₂	K ₂ SO ₄	
0,0005н	Ca(OH) ₂	0,0008н	Na ₂ CO ₃	AlCl ₃	Na ₃ PO ₄	
0,003н	ZnSO ₄	0,005н	Na ₂ S	CdCl ₂	Na ₂ SO ₄	
0,004н	FeCl ₃	0,002н	K ₄ [Fe(CN) ₆]	CdCl ₂	K ₂ SO ₄	
0,004н	FeCl ₂	0,006н	K ₃ [Fe(CN) ₆]	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	
0,001н	Na ₃ PO ₄	0,003н	CaCl ₂	AlCl ₃	K ₂ SO ₄	
0,05н	Pb(NO ₃) ₂	0,01н	NaCl	ZnCl ₂	Na ₂ SO ₄	
0,01н	Pb(NO ₃) ₂	0,1н	KJ	AlCl ₃	K ₃ PO ₄	

Задача IX

Определить, сколько растворителя поглотит указанное количество высокомолекулярного соединения при заданной степени набухания $\alpha\%$.

Номер варианта	Высокомолекулярное соединение	Растворитель	Степень набухания α , %
1	0,2 кг желатина	Вода	500
2	5 кг каучука	Бензол	300
3	2 кг резины	Этиловый спирт	2,5
4	5 кг гороха	Вода	180
5	5 кг желатина	Вода	300
6	2 кг каучука	Бензин	250
7	0,05 кг желатина	Вода	480
8	0,01 кг фасоли	Вода	120
9	0,2 кг сои	Вода	130
10	2 кг желатина	Вода	450
11	0,2 кг каучука	Бензин	240
12	3 кг гороха	Вода	170
13	0,1 кг желатина	Вода	500
14	0,2 кг фасоли	Вода	140
15	7 кг гороха	Вода	190

Примерный перечень вопросов для зачета (переаттестация)

I. Направление химических процессов

1. Законы химической термодинамики:

- 1) приведено несколько формулировок к I и II закону термодинамики. Выбрать ту, которая имеет самое близкое отношение к химии;
- 2) описать физический смысл выражений I и II законов термодинамики;
- 3) физический смысл термодинамических функций (энタルпия, внутренняя энергия, энтропия).

2. Тепловые эффекты химических процессов:

- 1) выбрать термохимические уравнения реакций;
- 2) типы химических реакций в термохимии;
- 3) стандартные энталпии образования и сгорания.

3. Равновесие химических процессов:

- 1) влияние температуры на смещение равновесия;
- 2) физический смысл константы равновесия;
- 3) принцип Ле Шателье;
- 4) выражение константы равновесия для различных реакций.

4. Возможность протекания химических реакций:

- 1) выражения для изобарного потенциала;
- 2) вычисления $\Delta G_{298\text{ K}}^0$, $\Delta S_{298\text{ K}}^0$ для различных реакций;
- 3) стандартные условия;
- 4) условия протекания самопроизвольного процесса;
- 5) связь константы равновесия с изобарным потенциалом;
- 6) возможность превращения различных веществ при стандартных условиях (например, ацетилена в бензол; CaCO_3 в CaO и CO_2 и др.).

II. Скорость химических реакций

1. Зависимость скорости реакций от концентрации:

- 1) дать определение скорости химической реакции;
- 2) почему можно говорить о скорости химической реакции только в данный момент времени;
- 3) выражение закона действия масс;
- 4) выбрать понятие порядка и молекулярности химической реакции.

2. Зависимость скорости реакции от температуры:

- 1) указать причины влияния температуры на скорость химической реакции;
- 2) привести формулы правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса.

III. Растворы

1. Общие свойства растворов:

- 1) выбрать определение понятия «растворы»;
- 2) способы выражения концентрации раствора (массовая доля, молярность, нормальность, моляльность).

2. Растворы электролитов:

- 1) способность электролитов к диссоциации;
- 2) причины электролитической проводимости;
- 3) как изменяется электропроводимость раствора при разбавлении его водой;
- 4) физический смысл степени диссоциации;
- 5) типы электродов (I, II рода, окислительно-восстановительные);
- 6) гальванические элементы.

IV. Поверхностные явления. Адсорбция

1. Поверхностное натяжение. Поверхностная активность. Адсорбция на границе раздела фаз ж-ж, ж-г.

2. Выражение зависимости адсорбции от концентрации раствора (формула Фрейндлиха, уравнение Лэнгмюра).

3. Физический смысл адсорбции. Единицы измерения

V. Коллоидные растворы

1. Каково строение мицеллы золя?

2. Выбор коагулирующих ионов.

3. Степень набухания ВМС.