**Государственное образовательное учреждение**

**высшего профессионального образования**

**«Красноярский государственный медицинский университет**

**имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого**

**Министерства здравоохранения**

**и социального развития Российской Федерации»**

Кафедра биохимии с курсами медицинской,

фармацевтической и токсикологической химии

**Физическая и коллоидная химия**

сборник ситуационных задач с эталонами ответов для внеаудиторной работы студентов 1 - 3 курсов,обучающихся по

специальности 060108 – фармация



Красноярск

2010

УДК 541.1+541.18 (076.1)

ББК 24

Ф 50

**Физическая и коллоидная химия:** сборник ситуационных задач с эталонами ответов для внеаудиторной работы студентов 1 - 3 курсов, обучающихся по спец. 060108 - фармация/ сост. Е.Ф. Вайс, А.В. Зощенко, И.С. Крюковская. – Красноярск: типография КрасГМУ, 2010. – 64 с.

Составители: к.ф. – м.н., доцент Вайс Е.Ф.

 ассистент Зощенко А.В.

 ассистент Крюковская И.С.

Ситуационные задачис эталонами ответов полностью соответствуют требованиям Государственного образовательного стандарта (2000) высшего профессионального образования специальности 060108 – Фармация, адаптированы к образовательным технологиям с учетом специфики обучения по специальности060108 – Фармация.

Рецензенты: зав.кафедрой физической и неорганической химии СибГТУ д.х.н., профессор, Акад.РАЕН Федоров В.А.

д.х.н., профессор кафедры физической и неорганической химии Робов А.М.

Утверждено к печати ЦКМС КрасГМУ (протокол № от . .2010)

КрасГМУ

 2010СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 2

Гава 1. Физическая химия.ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ИЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ 3

* 1. Первое начало термодинамики 3
	2. Второе начало термодинамики. Важнейшие термодинамические

функции. Энтропия 7

1.3.Термодинамика химического равновесия 10

Глава 2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ 16

2.1 Коллигативные свойства растворов. Растворы неэлекторолитов 16

2.2 Давление пара растворителя над разбавленными растворами

неэлектролитов 17

2.3 Температуры кипения и кристаллизация разбавленных

растворов неэлектролитов 18

2.4 Свойства разбавленных растворов электролитов 20

Глава 3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 23

3.1 Электролитическая диссоциация в растворах 23

3.2 Буферные растворы, буферные системы 26

3.3 Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости 27

Глава 4. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ 28

4.1 Окислительно-восстановительные реакции 28

4.2 Окислительно-восстановительный потенциал 32

4.3 Гальванический элемент 34

Глава 5. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ 37

Тема 1. Поверхностные явления. Дисперсные системы 37

Тема 2. Дисперсные системы. Лиофобные коллоидные растворы 39

Тема 3. Свойства растворов ВМС 40

Тема 4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных

систем и растворов ВМС 42

Тема 5. Электрокинетические явления в дисперсных системах 44

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ 46

Тема 1. 46

Тема 2. 50

Тема 3. 53

Тема 4. 55

Тема 5. 56

ПРИЛОЖЕНИЕ 58

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Физическая и коллоидная химия: сборник задач» рекомендуется к использованию студентами для подготовки к практическим занятиям и экзамену. Сборник задач собран в пять глав, каждая из которых соответствует темам практических занятий. Сборник содержит задачи и теоретический материал, посвященные основным разделам физической и коллоидной химии.

Обращаясь к эталонам ответов, помещенных в конце каждой предложенной задачи, студент может проверить и оценить уровень своих знаний к данному предмету.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

**1.1 Первое начало термодинамики**

Теплове эффекты являются важными характеристиками химических реакций. По их величинам можно судить о том, будет ли в течение реакции некая система нагреваться или охлаждаться и насколько. Тепловой эффект является и существенным вкладом в величину химического сродства, которое позволяет определить возможность тех или иных взаимодействий.

Особое место среди тепловых эффектов занимают теплоты (энтальпии) образования веществ. Теплотами образования называют тепловые эффекты реакций получения моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях (с.у.). В табл. 1 Приложения приведены теплоты образования некоторых веществ. Нижний индекс обозначает состояние вещества: (т) – твердое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное.

*Закон Гесса*– тепловой эффект реакции не зависит от пути ее, т.е от промежуточных стадий реакции, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы.

*I следствие из закона Гесса:*теплота (энтальпия) образования вещества ∆H – это тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при с.у. Теплоты образования простых веществ устойчивых при с.у., приняты равными нулю.

Согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

∆Hреакции записывается в конце уравнения и имеет знак заряда противоположный знаку заряда Q, т.е*∆Hреакции < 0, процесс экзотермический. ∆Hреакции > 0, процесс эндотермический.*

**∆Hреакции = ∑ni∆Hобраз. продуктов реакции - ∑ ni∆Hобраз. исходных веществ**

ni – стехиометрические коэффициенты правой и левой частей уравнения реакции.

**Пример № 1**

Вычислите тепловой эффект реакции при с.у:

4NH3(г) + 5O2(г) → 4NO(г) + 6H2O(ж),пользуясь справочными значениями стандартных теплот образования веществ.

∆H(NO(г)) = 91кДж/моль;

∆H(H2O(ж)) = -286кДж/моль;

∆H(NH3(г)) = -46кДж/моль;

∆H(O2(г)) = 0кДж/моль;

Решение. Согласно первому следствию из закона Гесса

∆Hреакции = ∑ni∆Hобраз. продуктов реакции- ∑ni∆Hобраз. исходных веществ

∆Hреакции=[4·∆Hобраз.(NO(г))+ 6·∆Hобраз(H2O(ж))] – [4·∆Hобраз(NH3(г))+5·∆Hобраз (O2(г))]

∆Hреакции=[4·91 + 6·(-286)] – [4·(-46) +5·0] = -1168кДж/моль.

Ответ: тепловой эффект реакции –1168кДж/моль, т.е ∆Hреакции< 0, процесс экзотермический.

**Пример № 2**

При взаимодействии одного моля азота, с тремя молями водорода, образуется два моля аммиака и выделяется 92 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции ( все учвствующие вещества в реакции газообразные).

Решение. Термохимическое уравнение газообразного аммиака записывается

N2(г) + 3H2(г)→ 2NH3(г) + 92кДж

В этом уравнении записана величина теплового эффекта Q. Так как

Q = -∆H, то для этой же реакции термохимическое уравнение можно записать в другом виде

N2(г) + 3H2(г)→ 2NH3(г); ∆H° = -92кДж;

**Пример № 3**

Рассчитайте энтальпию гидратации сульфата натрия, если известно, что энтальпия растворения безводной соли Na2SO4(к) равна -2,3кДж/моль, а энтальпия растворения кристаллогидрата Na2SO4·10H2O(к) = -78,6кДж/моль.

Решение. При растворении безводной соли происходит ее гадратация и последующее растворение кристаллогидрата в воде. Эти процессы могут быть выражены с помощью треугольника Гесса и следующих термохимических уравнений:

Na2SO4(к) + 10H2O(ж) = Na2SO4·10H2O(к); ∆H1 = ?

Na2SO4·10H2O(к) + H2O(ж) =Na2SO4(р-р); ∆H2 = +78,6кДж/моль;

Na2SO4(к) + H2O(ж) =Na2SO4(р-р); ∆H3 = -2,3кДж/моль;

Na2SO4·10H2O(к)

∆H1∆H2

Na2SO4(к) Na2SO4(р-р)

∆H3

В соответствии с законом Гесса энтальпия процесса растворения безводной соли (∆H3) равна сумме энтальпий гидратации безводной соли до кристаллогидрата (∆H1) и энтальпии растворения кристаллогидрата (∆H2):

**∆H3 = ∆H1 - ∆H2**

Поэтому энтальпия гидратации Na2SO4 будет равна:

∆H1 = ∆H3 - ∆H2 = -2,3 – 78,6 = -80,9кДж/моль.

Ответ: энтальпия гидратации сульфата натрия -80,9кДж/моль.

*IIследствие из закона Гесса:*теплотой (энтальпией) сгорания ∆Hсгор. вещества, содержащего С, H, N, O, называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моля этого вещества в достаточном количестве кислорода с образованием СО2, H2O(ж), N2 (продукты окисления других элементов специально указываются в каждом случае). Согласно второму следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

**∆Hреакции = ∑ni∆Hсгор. исходных .веществ - ∑ ni∆Hсгор. продуктов реакции**

ni – стехиометрические коэффициенты правой и левой частей уравнения реакции.

**Пример № 4**

Определить тепловой эффект реакции синтеза диэтилового эфира прис.у. 2C2H5OH(ж) → C2H5OC2H5(ж) + H2O(ж)

∆Hсгор.(C2H5OC2H5(ж)) = -2727кДж/моль;

∆Hсгор.(H2O(ж)) = 0кДж/моль;

∆Hсгор.(C2H5OH(ж)) = -1371кДж/моль;

Решение. Согласно второму следствию из закона Гесса

**∆**Hреакции = ∑ni∆Hсгор. исходных .веществ - ∑ ni∆Hсгор. продуктов реакции

∆Hреакции= [2·∆Hсгор.(C2H5OH(ж))]– [∆Hсгор.(C2H5OC2H5(ж)) +∆Hсгор.(H2O(ж))]

∆Hсгор. =[2·(-1371)] – [(-2727) + 0] = - 15кДж/моль.

Ответ: тепловой эффект синтеза диэтилового эфира составляет-15кДж/моль.

**Пример № 5**

Определить калорийность 350 г пищевого продукта, содержащего 50% воды, 30% белка, 15% жиров и 5% углеводов.

Решение. Определим массу белков, жиров и углеводов.

m(белка) = 350·0,30 = 105 г.

m(углеводов) = 350·0,05 = 17,5 г.

m(жиров) = 350·0,15 = 52,5 г.

Калорийность белков и углеводов составляет 17,1 кДж/моль, калорийность жиров 38, 0 кДж/моль.

Калорийность пищевого продукта равна

(105 · 17,1) + (17,5 · 17,1) + (52,5 · 38,0) = 4089,75 кДж или 4089,75 : 4,18 = 978, 4 ккал

Ответ: калорийность 350 г пищевого продукта составляет 4089,75 кДж или 978, 4 ккал.

**Задачи для самостоятельного решения.**

1) Вычислить количество теплоты, которое выделится при окисления 90г глюкозы при с.у. (1400,5 кДж).

2) При растворении 715г кристаллической соды Na2CO3 ·10H2O было поглощено 167,36 кДж тепла. Какова теплота растворения кристаллогидрата? (66,94 кДж/моль).

3) Определить значение энтальпии реакции гидролиза мочевины, если известны стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в реакции: CO(NH2)2(р-р) + H2O(ж) = CO2(ж) + 2NH3(водн.). (31,6 кДж/моль)

4) Вычислите тепловой эффект реакции получения диэтилового эфира из этанола при с.у., пользуясь справочными значениями стандартных теплот образования веществ. (-11 кДж/моль).

5) Вычислить тепловой эффект реакции C2H2(г) + 2H2(г) → C2H6(г) при с.у., пользуясь справочными значениями стандартных теплот сгорания веществ.(260 кДж/моль).

6) Рассчитать ∆Hсгор. этанола если известно, что при сгорании 4,6г спирта выделяется 137 кДж теплоты. (-1370 кДж/моль).

7) Определить знак и значение энтальпии растворение соли NH4NO3, если при растворении 6,4г этой соли в 2л воды прис.у. поглотилось 6,22 кДж теплоты. (77,75 кДж/моль).

8) Вычислите в кДж/моль энергию связи молекул HF при с.у. (565,5 кДж/моль).

9) Вычислите ∆Н реакции образования прис.у.:

а) SiO2 + 2Mg = 2MgO + Si

б) H2O (г) + CO = CO2 + H2

в) ZnO + C = CO + Zn

г) MnO2 + 2C = 2CO + Mn

д) 4CO + 2SO2 = 4CO2 + S2(г).

е) B2O3 + 3Mg = 3MgO + 2B

ж) 2NH3 + 1,5O2 = N2 + 3H2O(ж).

з) 3Fe3O4 + 8Al = 4Al2O3 + 9Fe

и) H2S + 1,5O2 = H2O(ж) + SO2.

к) 2Cl2 + 2H2O(г)= 4HCl + O2.

л) CO2 + C(тв) = 2CO.

10) При растворении 10 г хлорида аммония в 233 г воды температура понизилась на 2,8°С. Определите тепловой эффект реакции растворения соли, если удельная теплоемкость раствора 4,18 Дж/г·град. (15,216 кДж/моль).

11) В Организме человека этанол окисляется в две стадии: до уксусного альдегида (∆H1 = -256 кДж/моль), а затем до уксусной кислоты (∆H2 = -237 кДж/моль). На основании закона Гесса рассчитать ∆Hреакцииокисления этанола до уксусной кислоты. (∆Hреакции = -493 кДж/моль).

12) Обычный кубик сахара имеет массу 1,5 г. Какова энтальпия его сгорания? На какую высоту можно подняться человеку массой 75 кг, если считать, что на работу тратиться 25% энергии? (∆Hсгор. = -24,79 кДж; h = 8,5 м).

13) В 100 г трески с среднем содержится 11,6 г белков и 0,3 г жиров. Рассчитать в (кЖд и ккал) энергию, которая выделится при усвоении порции трески массой 228 г. Калорийность белков 17,1 кДж/г, а жиров 38,8 кДж/г. (478,8 кДж, 114,5 ккал).

**1.2 Второе начало термодинамики. Важнейшие термодинамические функции. Энтропия.**

Многие экзотермические при обычных условиях химические реакции протекают в обратном направлении, т.е с поглощением теплоты. В настоящее время химическое сродство определяют по изменению в течение реакции стандартной энергии Гиббса, которая обозначается ∆G.

Стандартная энергия Гиббса зависит от изменения энтальпии ∆H и энтропии ∆S реакции.

*Энтропия* – это свойство вещества, оказывающее наряду с энтальпией влияние на течение химических реакций. С одной стороны, энтропию принято рассматривать как свойство, обусловливающее возможность существования равновесия. С другой стороны, изменение энтропии в химической реакции, в которой исходные и конечные вещества взяты в стандартных состояниях, входит в величину свободной энергии Гиббса, т.е определяют химическое сродство.

Энтропию вещества рассчитывают, суммируя отношения приращений теплосодержания 1 моль вещества при нагревании к абсолютной температуре, и обозначают символом S°. Энтропию выражают в энтропийных единицах: 1 Дж/моль·К. Изменение энтропии в ходе процесса определяют как разность суммы энтропии продуктов реакции и суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Реакции, сопровождающиеся увеличением объема газообразных продуктов, характеризуются значительным увеличением энтропии и наоборот.

**∆S°реакции = ∑ni∆S° продуктов реакции - ∑ ni∆S° исходных веществ**

**Пример № 6**

Вычислите изменение энтропии **∆S°**в реакциипользуясь справочными значениями стандартных энтропий:

H2S + Cl2 = 2HCl + S(т)

S°(H2S) = 205,6 Дж/моль·К;

S°(Cl2) = 223 Дж/моль·К;

S°(HCl) = 186,7 Дж/моль·К;

S°(S(т)) = 31,9 Дж/моль·К;

Решение. Согласно

**∆S°реакции = ∑ni∆S° продуктов реакции - ∑ ni∆S° исходных веществ**

∆**S°реакции**=[2·∆S°.(HCl)+ ∆S° (S(т))] – [∆S° (H2S)+ ∆S° (Cl2)]

∆**S°реакции**=[2·186,7 + 31,9] – [205,6 + 223] = -23,3 Дж/моль·К

Ответ: ∆**S°реакции**= -23,3 Дж/моль·К.

Зависимость между стандартной свободной энергией Гиббса ∆G° реакции, изменением теплосодержания ∆H и энтропии ∆S° определяется выражением

Рассчитать ∆G° можно двумя способами. В таблицах приложения приведены свободные энергии образования веществ при с.у. По этим величинам можно рассчитать изменение свободной энергии реакции при с.у., вычитая из суммы стандартных свободных энергий образования конечных веществ сумму стандартных энергий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

**реакции = ∑niпродуктов реакции - ∑ niисходных веществ**

Величину **∆**G°можно рассчитать и по приведенным в справочных таблицах энтальпиям образования и энтропиям веществ.

Характеризовать химические реакции с помощью **∆**G° можно двумя способами. Во – первых, по знаку **∆**G° можно судить о том, будет ли вещества, записанные в левой части уравнения реакции, переходить в вещества, записанные в правой части (∆G°<0), или, наоборот (∆G°>0), в тех случаях, если все участники реакции взяты в стандартных состояниях. Во – вторых, по величине ∆G° можно рассчитать константу равновесия из соотношения

**;**

 **= -∆G°/RT**

Описывая реакции с помощью **∆**G°, мы описываем равновесные системы.

Константы равновесия могут быть выражены через давления или концентрации, причем в выражении константы равновесия в числителе записывают давления или концентрации продуктов реакции, а в знаменателе – исходных веществ – все в степенях стехиометрических коэффициентов. Те компоненты реакции, концентрации которых не могут изменяться, в выражения констант равновесия не включают. Если константа равновесия рассчитана из величины ∆G°, то газообразные вещества в выражении константы равновесия должны быть представлены в виде давления (атм).

**Пример № 7**

 Вычислите энергию Гиббса, являющуюся критерием самопроизвольности процессов, для реакции гликолиза при с.у.:

C6H12O6(р-р) → 2C3H6O3(р-р)

∆G°(C6H12O6(р-р)) = -917 кДж/моль;

∆G°(C3H6O3(р-р)) = -539 кДж/моль;

Решение. Согласно

∆G°реакции = ∑ni∆G° продуктов реакции - ∑ ni∆G° исходных веществ

∆G°реакции= [2·∆G°(C3H6O3(р-р))] – [∆G°(C6H12O6(р-р))]

∆ G°реакции=[2·(-539)] – [(-917)] = -161кДж/моль

Ответ: ∆ G°реакции<0, реакция протекает самопроизвольно при с.у.

**Пример№ 8**

 Вычислить энергию Гиббса тепловой денатурации трипсина при 50°С, если ∆Hреакции = 283 кДж/моль, ∆**S°реакции**= 288 Дж/моль·К. Оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов.

Решение.Согласно

∆G°реакции = ∆H - Т∆S°

∆G°реакции = 283кДж/моль – 323К · 288·10-3 кДж/моль = 190 кДж/моль

Ответ: ∆G°реакции>0, реакция эндэргоническая за счет энтальпийного фактора.

**Пример № 9**

 Напишите выражения констант равновесия для следующей химической реакции

N2 + 3H2 = 2NH3

Решение. В соответствии с вышесказанным константы равновесия выражаются следующим образом:

а) K =

б) K =

в) Kc = Kp2T

Формулы молекул или ионов, заключенные в квадратные скобки, обозначают равновесные концентрации. Переход от концентрации газа к давлению (атм) можно произвести *по формуле Клайперона – Менделеева*

**;= ·**

где – концентрация, моль/м3;

– концентрация, моль/л; тогда

**;**(атм)

Обозначим RT/101,3 = pT, тогда **p = cpT**

**Задачи для самостоятельного решения.**

1) Пользуясь справочными данными, рассчитать изменение энтропии, энергии Гиббса и энтальпии в процессе усвоения в организме человека сахарозы, который сводится к ее окислению:

C12H22O11(к) + 12O2(г) = 12CO2(г) + 11H2O(ж).

2) В цикле Кребса цитрат превращается в изоцетрат, а затем в α – кетоглутарат. Рассчитать величину ∆G° для этих реакций, оценить полученный результат. (а) 6,6 кДж/моль; б) -267,2 кДж/моль).

3) Проверить, нет ли угрозы, что оксид азота (I), применяемый в медицине в качестве наркотического средства, будет окисляться кислородом воздуха до весьма токсичного оксида азота (II): 2N2O(г) + O2(г) = 4NO(г) (140 кДж/моль).

4) Глицерин – один из продуктов метаболизма, который превращается окончательно в организме в углекислый газ и воду. Вычислить ∆G°реакции окисления глицерина, если ∆G°образования глицерина = 480 кДж/моль. (-1650 кДж/моль).

5) Рассчитать ∆S°реакции хлорирования метана до трихлорметана. (2 Дж/моль·К).

6) Рассчитать ∆G°реакции фотосинтеза 6CO2(г) + 6H2O(ж) = C6H12O6(р-р) + 6O2(г). Оценить полученный результат. (2869 кДж/моль).

* 1. **Термодинамика химического равновесия.**

Время установления равновесия зависти от скорости реакции. Скорость реакции измеряется по изменению одной из концентраций веществ реакции за единицу времени

 **±= Vср**

или

 **= Vср**

Производная берется со знаком минус, если с – концентрация исходного вещества (убывает), и со знаком плюс, если с – концентрация продукта реакции (возрастает).

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора или ингибитора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется *законом действующих масс:* скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях стехиометрических коэффициентов.

Скорость химической реакции, как правило, сильно зависит от температуры. Существует эмпирическое *правило Вант – Гоффа*, согласно которому при повышении температуры на 10°С скорость реакции возрастает в 2-4 раза. Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры, называют температурным коэффициентом скорости реакции и обозначают γ:

**k2 = k1**

Изменение температуры равновесной системы, концентрации ее составных частей, а в некоторых случаях и внешнего давления приводит к нарушению равновесия.

Направленное изменение концентраций, обусловленное внешним воздействием и проявляющееся в том, что одни концентрации уменьшаются, а другие увеличиваются, называют смещением равновесия.

Направление, в котором происходит смещение равновесия при изменении температуры, можно определить, руководствуясь правилом Вант – Гоффа: повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты, а понижение температуры смещает равновесие в сторону реакции, идущей с выделением теплоты.

**Пример №10**

Куда будет смещаться равновесие при изменении температуры для системы 2NO2 = N2O4 ∆Hр = -57 кДж/моль?

Решение. В соответствии с правилом Вант – Гоффа равновесие для реакции, идущей с выделением теплоты, смещается влево при увеличении температуры и вправо – при ее уменьшении. Правило Вант – Гоффа можно пояснить с позиций термодинамики и с позиций кинетики химических реакций. С позиции кинетики рассуждения ведут следующим образом. Энергии активации для прямой и обратной обратимых реакций различны: Еакт.обр = Еакт. прям + 57 кДж/моль, т.еЕакт.обр.>Еакт.прям.. Температурный коэффициент скорости тем больше, чем больше энергия активации. Следовательно, при увеличении температуры константа скорости обратной реакции увеличится больше, чем константа скорости прямой. Поэтому при увеличении температуры равновесие смещается влево.

С позиции термодинамики к этому выводу можно прийти по - другому. Константа равновесия системы выражается:

**K = =**

Сомножитель, зависящий от энтропии, при изменении температуры практически не изменяется. При увеличении температуры сомножитель, зависящий от энтальпии, уменьшается, так как ∆H< 0, а температура находится в знаменателе показателя степени. Следовательно, при увеличении температуры константа равновесия станет меньше, а так как выражение константы равновесия имеет вид

то уменьшение константы равновесия является следствием того, часть N2O4перейдет в NO2, т.е равновесие сместится влево.

Правило Вант – Гоффа является частным случаем принципа *Ле – Шателье:* если находящуюся в равновесии систему подвергнуть внешнему воздействию (изменить температуру, концентрацию или внешнее давление), то в системе происходит изменение, уменьшающие внешнее воздействие.

**Пример № 11**

 Вычислите среднюю скорость реакции, если начальная концентрация исходных веществ 6 моль/л, а через 2 мин. 2 моль/л.

Решение.  **=** Vср; **=** 2 моль/л·мин

Ответ: средняя скорость реакции 2 моль/л·мин.

**Пример № 12**

 Константа скрости реакции (CH3CO)2O + H2O = 2CH3COOHпри 15°С равна 0,0454 мин-1. Исходная концентрация уксусного ангидрида была равна 0,5 моль/л. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,1 моль/л?

Решение. Учитывая что вода в избытке, кинетическое уравнение для данной реакции: V = K·c((CH3CO)2O)

По уравнению: 1 моль (CH3CO)2O 2 моль CH3COOH

По условию: 0,05 моль (CH3CO)2O 0,1 моль CH3COOH

Следовательно, c((CH3CO)2O) = 0,5 – 0,05 = 0,45 моль/л.

Константа скорости реакции от концентрации реагентов не зависит, поэтому

Vреакции = 0,0454 · 0,45 = 0,0204 моль/л·мин.

Ответ: скорость реакции в момент когда (CH3CO)2O = 0,1 моль /л, составит 0,0204 моль/л·мин.

**Пример № 13**

 Как изменится скорость прямой реакции 2CO(г) + O2(г) = 2CO2(г) при увеличении концентрации СО в 3 раза?

Решение.

V1 = K · c2(CO) · c(O2);

V2 = K · (3c2)(CO) · c(O2);

 = = 9

Ответ: скорость реакции увеличится в 9 раз.

**Пример№ 14**

 Константа скорости распада пенициллина при 36°С равна 6 · 10-6 сек-1, а при 41°С 1,2 · 10-5 сек-1. Вычислить температурный коэффициент реакции.

Решение. По правилу Вант – Гоффа

k2 = k1; k2 = k1 = = = 2; γ0,5; γ = 4

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

**Пример № 15**

Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергия активации уменьшается на 4 кДж/моль?

Решение.

 = = = 1,61;= 5,03

Ответ: скорость реакции увеличится в 5 раз.

**Задачи для самостоятельного решения.**

1) Вычислить температурный коэффициент константы скорости реакции разложения пероксида водорода в температурном интервале 25 - 55°С при Ea = 75,4 кДж/моль. (2,53).

2) При лечении онкологических заболеваний в опухоль вводят препарат, содержащий радионуклид иридий 192. Рассчитайте, какая часть введенного радионуклида останется в опухоли через 10 сут. (91%).

3) Какая доля (%) новокаина разложится за 10 сут. его хранения при 293 К, если константа скорости гидролиза новокаина при 313 К равна 1 · 10-5 сут-1, а энергия активации равна 55,2 кДж/моль.

4) При аварии на АЭС появляется изотоп йода 131I, период полураспада которого 8 сут. За какое время этот изотоп распадается на 99%?

5) В системе 2NO(г) + O2(г) = 2NO2(г) равновесные концентрации веществ составляют NO = 0,2 моль/л, O2 = 0,3 моль/л, NO2 = 0,4 моль/л. Рассчитать константу равновесия и оценить положение равновесия.

6) Обратима ли практически реакция гидролиза глицин – глицина при 310 К, если ∆G°реакции = -15,08 кДж/моль?

7) Вычислить константу равновесия образования метилового спирта CO(г) + 2H2(г) = CH3OH(г) при с.у. Сделать заключение о практической обратимости реакции при с.у.

8) Рассчитать константу равновесия реакции окисления этанола в уксусный альдегид при 310 К.

9) Химическая реакция при 10°С заканчивается за 16 мин. При какой температуре она закончится за 1 мин при температурном коэффициенте = 2. (50°С).

10) Как изменится скорость прямой реакции 2NO(г) + O2(г) = 2NO2(г) при увеличении давления в 2 раза? (увеличится в 8 раз).

**Глава 2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.**

**2.1 Коллигативные свойства растворов. Растворы неэлектролитов.**

Явление осмоса обусловлено проникновением молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, разделяющую чистый растворителя раствор или два раствора с различными концентрациями.

Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы через полупроницаемую перегородку за единицу времени проходило равное число молекул в обе стороны, называется осмотическим Pосм. Если раствор разбавлять растворителем, то осмотическое давление будет уменьшаться. Осмотическое давление раствора, так же как и газовое давление, пропорционально абсолютной температуре.

Растворы, имеющие равные осмотические давления, называются изотоническими. Равные объемы изотонических растворов содержат равные числа молекул.

*Закон Вант – Гоффа:* осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Из закона Вант – Гоффа можно вывести формулу для расчета осмотического давления.

где c(X) – молярная концентрация раствора;

R – газовая постоянная 8,314 Дж/мольК;

Т – абсолютная температура;

Определив величину осмотического давления раствора некоторого вещества, концентрация которого известна можно вычислить молярную массу вещества.

Выразим с через массу вещества в 1 л раствора и молярную массу М:

**с = ; p =**

**Задача № 1**

 Рассчитать осмотическое давление при 310 К 20% водного раствора глюкозы с ρ = 1,08 г/мл.

Решение. Переход от массовой доли к молярной концентрации осуществляется по формуле:

C(X) = = C(C6H12O6) = =1,2 моль/л;

Тогда, Pосм. = 1,2 · 8,314 ·310 = 3091,3 кПа.

Ответ: Pосм. = 3091,3 кПа.

**Задача № 2**

В 250 мл раствора содержится 17 мг растворенного вещества. Осмотическое давления раствора при 27°С равно 1,84 кПа. Вычислите молекулярную массу вещества.

Решение. В 1 л раствора содержится

 = 0,068 г;

Отсюда, вычисляем молярную массу вещества

= 92 г/моль.

Ответ: М вещества = 92 г/моль.

**2.2 Давление пара растворителя над разбавленными растворами неэлектролитов.**

Давление пара растворителя над растворами ниже давления его пара над чистым растворителем при той же температуре.

Согласно *I закону Рауля,* давление пара растворителя над раствором равно давлению пара над чистым растворителем при данной температуре, умноженному на отношение числа молей растворителя к общему числу молей:

где, P0 – давление насыщенного пара над растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

N(X) молярная доля вещества (X) которая определяется по формуле:

где, n(X) количество вещества (Х);

nрастворителя – количество вещества растворителя;

**Пример № 3**

Вычислите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 6,4 г нафталина (C10H8) в 90 г бензола (C6H6). Давление насыщенного пара над бензолом 9953,82 Па.

Решение.

 = 0,05 моль;

 = 1,15 моль;

 = 0,042; 0,042 =

Ответ: давление насыщенного пара над раствором равно 9535, 75 Па.

**2.3 Температуры кипения и кристаллизации разбавленных растворов неэлектролитов.**

Растворы кипят при температуре более высокой, чем чистые растворители. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектролита, то числовое значение увеличения температуры кипения такого растворителя называют молярным повышением температуры кипения данного растворителя (или его эбуллиоскопической константой) Екип. Эбуллиоскопическая константа воды равна 0,52 град·кг/моль; это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита на 1000 г воды, закипают при 100,52 °С.

Растворы замерзают при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Если приготовить раствор из 1000 г растворителя и 1 моль неэлектроилита, то числовое значение уменьшение температуры замерзания такого растворителя называют молярным понижением температуры кристаллизации данного растворителя (или его криоскопической константой) Ккр.. Криоскопическая константа воды составляет 1,86 град·кг/моль, это значит, что растворы, содержащие 1 моль любого неэлектролита в 1000 г воды, начинают замерзать при температуре -1,86°С.

Зная эбуллиоскопическую и криоскопическую константы растворителя, можно вычислить температуры кипения и кристаллизации растворов, если известны их концентрации.

Согласно *II закону Рауля:*

где, ∆Т кип. – повышение температуры кипения раствора;

Е(H2O) – эбуллиоскопическая константа воды 0,52 град·кг/моль;

∆Т зам. – понижение температуры замерзания раствора;

К (H2O) –криоскопическая константа для воды 1,86 град·кг/моль;

Сm(X) – моляльная концентрация вещества (Х);

**Пример № 4**

Вычислить температуру кипения и замерзания водного раствора фруктозы (ω фруктозы = 5%).

Решение.

 = = 0,29 моль/кг;

∆Т кип. = 0,52 · 0,29 = 0,15°С;

tкип. = 100°С + 0,15°С = 100,15°С;

∆Тзам. = 1,86 · 0,29 = 0,54°С;

tзам. = 0°С – 0,52°С = -0,54°С;

Ответ: 5% водный раствор фруктозы будет закипать при температуре 100,15°С, а замерзать -0,54°С.

**Пример №5**

Вычислите молярную массу неэлектролита, если его водный раствор с массовой долей 1,96% замерзает при -0,248°С.

Решение.

По условию задачи концентрация неэлектролитасосталяет 1,96%, т.е в 100 г раствора содержится 98,04 г воды и 1,96 г неэлектролита.

Отсюда, ;

 = 149,9 г/моль.

Ответ: молярная масса неэлектролита149,9 г/моль.

**Пример № 6**

Какова концентрация водного раствора глицерина в массовых долях, если он замерзает при -0, 52°С.

Решение. Понижение температуры замерзания раствора

∆Тзам.р-ра = tзам.р-ля – tр-ра = 0°С – (-0,52°С) = 0,52°С.

Cm = = = 0,28 моль/кг;

Переход от моляльной концентрации к массовой доле осуществляется по формуле:

Пусть ω = х, тогда х = = = ;

x = = 1000х = 2576 – 25,76х; х = 2,51;

Ответ: массовая доля глицерина в водном растворе 2,51%.

**2.4 Свойства разбавленных растовров электролитов.**

Электролитами называются такие вещества, которые в растворах в большей или меньшей степени диссоциирует на ионы. Вследствие этого в растворе электролита число частиц в некотором объеме будет больше, чем в равном ему по молярной концентрации растворе неэлектролита.

Если для раствора электролита, концентрация которого известна, найти опытным путем осмотическое давление (Pосм.), понижение давления пара (∆Ропыт), повышение температуры кипения (∆tкип.опыт), понижение температуры кристаллизации (∆tкристал.опыт), то окажется, что эти величины больше теоретически вычисленных в определенное число раз, а именно:

Множитель ,на который следует помножить вычисленные величины для того, чтобы они соответствовали опытным данным, называют изотоническим коэффициентом, иди коэффициентом Вант – Гоффа.

Для растворов электролитов полученные экспериментальные значения P, ∆Р, ∆tкип, ∆tкристал.всегда больше теоретических вычислений, коэффициент **>**1. При близком значении опытных и вычисленных величин можно говорить о том, что данное вещество является неэлектролитом.

Согласно теории Аррениуса, физический смысл коэффициента заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате происшедшего частичного или полного распада на ионы.

Степень диссоциации электролита показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

где, i – изотонический коэффициент;

n – число ионов, на которое распадается электролит;

Тогда, для растворов электролитов в уравнение Вант – Гоффа вводится изотонический коэффициент для учета электролитической диссоциации:

где c(X) – молярная концентрация раствора;

R – газовая постоянная 8,314 Дж/мольК;

Т – абсолютная температура;

Для вычисления давления пара растворов электролитов или величин понижения давления пара следует руководствоваться:

Решая это уравнение относительно и , получаем соответственно:

**Пример № 7**

Рассчитать осмотическое давление раствора хлорида калия, в котором c(KCl)=0,01 моль/л, при Т=310К, если изотонический коэффициент равен 1,96.

Решение.

Pосм. = 1,96 · 0,01 · 8,314 · 310 = 50,5 кПа.

Ответ: раствор хлорида калия имеет осмотическое давление при c(KCl) = 0,01 моль/л 50,5 кПа.

**Пример № 8**

Какова степень электролитической диссоциации хлорида калия, в котором

c(KCl)=0,01 моль/л,если при Т=300К этот раствор создает осмотическое давление 43,59 кПа?

Решение. Так как хлорид калия электролит, тогда

 = 1,75

Рассчитываем степень диссоциации электролита

KClK+ + Cl–n = 2 ; = = 0,75

Ответ: степень диссоциации хлорида калия равна 0,75.

**Задачи для самостоятельного решения:**

1) Рассчитать молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 25°С. Давление пара над чистым растворителем равно 7375,9 Па. (М = 91,4 г/моль).

2) Вычислите температуру кипения и замерзания 0,9% раствора хлорида натрия, если изотоноческий коэффициент равен 1,95. (tкип = 100,16°С, tзам = -0,56°С).

3) При растворении 2,76 г неэлектролита в 200 г воды температура замерзания раствора понизилась на 0,297°С. Вычислить молярную массу неэлектролита. (М = 92 г/моль).

4) Для предотвращения замерзания в зимнее время к водным растворам добавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к подобным растворам, вычислить, сколько грамм глицерина нужно прибавить к 100 г воды, чтобы раствор не замерз до -5°С. (24,7 г).

5)Вычислить изотонический коэффициент и степень диссоциации в растворе, если концентрация раствора 1 моль/кг, а температура кипения составляет100,94°С. (α = 0,81)

6)Рассчитать осмотическое давление раствора при 25°С, содержащего 225 г сахарозы в 5 л раствора. (3,3 · 105 Па).

7)Осмотическое давление крови 760 кПа. Какова молярная концентрация глюкозы в растворе, изотоничном крови, при 37°С? (0,295 моль/л).

**Глава 3. Растворы электролитов.**

**3.1 Электролитическая диссоциация в растворах**

При растворении в воде или других растворителях кислоты, основания и соли подвергаются электролитической диссоциации, полностью или частично распадаясь на ионы. Отношение числа продиссоциированных молекул к числу растворенных называют *степенью диссоциации.* В зависимости от величины степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты диссоциируют полностью на ионы, т.е имеют степень диссоциации равную единице. Слабые электролиты диссоциируют частично.

Уравнение диссоциации сильных электролитов представляют диссоциацию как необратимый процесс

HCl H+ + Cl-

NaOHNa+ + OH-

Малорастворимые соли относятся к сильным электролитам. В растворе они диссоциируют практически нацело. Однако процесс растворения и диссоциации в этом случае обратимый – обратимая реакция происходит на границе раздела твердого вещества и раствора.

Константы равновесия, описывающие процесс растворения малорастворимых солей, называют *произведениями растворимости:*

BaSO4 (тв) Ba2+(р) + SO42-(р);ПРBaSO4 = [Ba2+][SO42-]

Слабые электролиты диссоциируют обратимо, при этом обычно степень диссоциации бывает небольшой и значительная часть слабого электролита существует в недиссоциированном состоянии. Константы равновесия, описывающие диссоциацию слабых электролитов, называют *константами диссоциации:*

HClOH+ + ClO-; = 5

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, степень диссоциации первой и второй ступени различаются количественно:

H2SH+ + HS–; = 8,9

HS-H+ + S2-; = 1,3

Слабые основания – гидроксиды металлов – тоже диссоциируют ступенчато. Также малорастворимые гидроксиды характеризуются и произведениями растворимости.

Вода является слабым электролитом, ее электролитическая диссоциация описывается уравнением

H2O H+ + OH – = 1,8

Вследствие малой степени диссоциации концентрацию недиссоциированных молекул можно принять равной общей концентрацией воды (*с*H2O = 1000/18) и общую концентрацию воды как величину постоянную в разбавленных растворах объединить с концентрацией равновесия

 =

Таким образом, в воде и разбавленных водных растворах произведение концентрации ионов водорода на концентрацию гироксид-ионов есть величина постоянная, при 25°*С* равная 10-14. Это произведение называют ионным произведение воды и обозначают *Kw*. Концентрацию ионов водорода и гироксид-ионов в этом произведении выражают в моль/л.

В химии принято концентрации ионов водорода и гироксид-ионов выражать в логарифмических единицах, в виде так называемых водородного показателя *pH* и гидроксильного показателя *pOH*.

Логарифмируя равенство

***рН + рОН = 14***

**Пример № 1**

Рассчитайте рН и рОН 10-3 М раствора хлороводородной кислоты.

Решение.

Хлороводородная кислота является сильным электролитом; следовательно, [H+]=10-3 моль/л, а

 = = моль/л;

 = -lg 10-3 = 3;

= -lg 10-11 = 11.

Ответ: рН = 3, рОН = 11.

**Пример № 2**

Рассчитайте концентрацию ионов водорода с рН = 7,42

Решение.

 = *с* = 10-рН = 10-7,42 = 3,8 ∙ 10-8 моль/л.

Ответ: рН = 3,8 ∙ 10-8 моль/л

**Пример № 3**

Вычислите рН уксусной кислоты с концентрацией равной 0,04 моль/лрКа (CH3COOH) = 4,76рКа = -lgКд.

Решение.

CH3COOH– слабый электролит, диссоциирует частично, поэтому с(CH3COOH) не равна c(H+).

Для расчета рН в растворах слабых электролитов используется формула:

Ответ: рН = 3,08

**Пример № 4**

Рассчитайте рН в 5% растворе муравьиной кислоты, если степень ее диссоциации равна 0,01%, а плотность раствора составляет 1,012 г/мл.

Решение. Муравьиная кислота слабая и диссоциирует обратимо: HCOOH = H+ + COO-, поэтому расчет рН ведем с учетом степени ее диссоциации

; α – степень диссоциации

 =

Ответ: рН = 3,96

**Пример № 5**

В результате гидролиза гидрокарбоната натрия в его растворе создается слабощелочная среда. Рассчитайте рН раствора, содержащего 10 г гидрокарбоната натрия в 200 мл раствора, если степень гидролиза равна 0,01%.

Решение.

1. Гидролиз солей процесс обратимый;

NaHCO3+ HOH = NaOH + H2O + CO2

HCO3- + HOH = OH- + CO2 + H2O

В результате гидролиза образуются ОН- ионы , т.е среда в растворе щелочная.

1. Концентрация ОН-ионов определяется по формуле

***с(ОН-) = h ∙ c(NaHCO3)***, где h– степень гидролиза соли, а c(NaHCO3) – молярная концентрация гидрокарбоната в растворе

 = 0,59 моль/л;

с(ОН-) = 0,0001 ∙ 0,59 = 5,9 ∙ 10 – 5 моль/л;

1. = -lg5,9 ∙ 10 – 5 = 4,22
2. рН + рОН = 14; рН = 14 – 4,22 = 9,78

Ответ: рН = 9,78

**3.2 Буферные растворы, буферные системы**

Растворы, содержащие электролит и его соль, обладают буферным действием, т.е способны поддерживать постоянным рН, несмотря на реакции, проходящие в растворе. Такие растворы называются *буферными растворами*.

Буферные растворы характеризуются *буферной ёмкостью (В)*. Буферной ёмкостью называют количество сильных кислот или оснований, которое изменяет рН буферного раствора на единицу. Буферная ёмкость раствора будет тем больше и, следовательно, способность поддерживать рН тем лучше, чем больше концентрация компонентов буферного раствора.

рН буферного раствора, состоящего из кислоты и ее соли, рассчитывается по формуле (уравнение Гендерсона – Хассельбаха):

где Ссоли – молярная концентрация соли;

Ск-ты – молярная концентрация кислоты;

Если Ссоли = Ск-ты, то рН = рКа. Это важно для пользования буферными растворами соотношение. Оно показывает, что рН буферного раствора приблизительно равно рКа.

**Пример № 6**

Рассчитать рН ацетатного буферного раствора, приготовленного из 0,08 л 0,1 М раствора уксусной кислоты и 0,02 л 0,1 М раствора ацетата натрия. Кд(CH3COOH) = 1,74 ∙ 10-5.

Решение.

Ответ: рН = 4,16

**Пример № 7**

К 100 мл крови для изменения рН от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная ёмкость крови по кислоте?

Решение.

Буферная ёмкость рассчитывается по формуле:

В – буферная ёмкость; – разность рН; Сэл, Vэл – концентрация и объем электролита;

Ответ: В = 0,1 моль/л

**3.3 Гетерогенные равновесия. Произведение растворимости**

Константы равновесия, описывающие процесс растворения малорастворимых солей, называют *произведениями растворимости (ПР, Ks).*

В общем случае для малорастворимой соли состава MenAmсоотношение между растворимостью и произведением растворимости устанавливается следующим образом. Уравнение реакции растворения малорастворимой соли имеет вид

MenAm*↔nMe + mA*

***ПР = [Me]n∙[A]m***

*[Me]= nsмоль/л; [A] = msмоль/л*

Осюда, *ПР = (ns)n∙(ms)m = nnmmsn+m*

Условие образования осадка***Пс ˃ ПР***

где Пс – произведение концентраций малорастворимого электролита;

**Пример № 8**

Вычислить растворимость сульфата бария, если константа растворимости Ks(BaSO4) = 1,1 ∙ 10-10.

Решение.

Для бинарных электролитов Ks = s2, где s–молярная концентрация насыщенного раствора;

BaSO4 = 1Ba2+ + 1SO42-

s (BaSO4) = 1+1√1,1∙10-10 = 1,05 ∙ 10-5.

Ответ: растворимость сульфата бария 1,05 ∙ 10-5.

**Пример № 9**

Молярная растворимость гидроксида магния в воде при некоторой температуре равна 1,8 ∙ 10-4 моль/л. Вычислите произведение растворимости.

Решение.

Mg(OH)2 – трехионный электролит, Ks = 4s3.

Mg(OH)2 =1Mg2+ + 2OH-

Ks = 4 ∙ (1,8 ∙ 10-4)3 = 2,33 ∙10-11

Ответ: ПР = 2,33 ∙10-11

**Задачи для самостоятельного решения.**

1. Вычислите рН 0,1 М раствора муравьиной кислоты. (2,38)
2. Определить рН, константу и степень гидролиза хлорида аммония, если его концентрация равна 0,1 моль/л, Кв = 1,74∙10-5. (рН = 5,12, h = 7,5∙10-5, Кг = 5,7∙10-10)
3. Рассчитать ёмкость буферного раствора по кислоте, если при добавлении к 50 мл этого раствора 2 л соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л рН изменилось от 7,3 до 7,0. (0,107 моль/л)
4. Рассчитайте растворимость фторида кальция в воде (в г/л), если Ks = 3,9 ∙10-11. (0,0166 г/л)
5. Рассчитайте массу карбоната кальция, находящуюся в его насыщенном растворе объёмом 2,5 л. (0,015 г)
6. Какие процессы будут происходить в растворе, содержащем ионы хлора, брома, йода, при добавлении к нему катиона серебра?
7. Вычислите массу серебра, содержащегося в виде онов в насыщенном водном растворе цианида серебра объемлм 500 мл. (6,37 ∙10-7)

**Глава 4. Термодинамика электродных процессов.**

**4.1 Окислительно – восстановительные реакции.**

*Окислительно – восстановительными* называют такие химические реакции, в которых изменяются степени окисления элементов участвующих в реакции веществ.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, то он приобретает положительный заряд

Zn0 – 2e = Zn2+

Если отрицательно заряженный ион, например Cl-, отдает электрон, то он становится нейтральным атомом

Cl- -1e = Cl0

Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, то величина его положительного заряда увеличивается соответственно числу отданных электронов

Fe2+ - 1e = Fe3+

Mn+2 -4e = Mn+6

Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Если атом присоединяет электроны, то он превращается в отрицательно заряженный ион

S0 +2e = S2-

Если положительно заряженный ион принимает электроны, то величина его заряда уменьшается

Mn+7 +5e = Mn+2

или ион может перейти в нейтральный атом

Al3+ +3e = Al0

Окислителем является атом, молекула или ион, принимающий электроны. Восстановителем является атом, молекула или ион, отдающий электроны.

*Окислитель в процессе реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется.*

*Расчет коэффициентов уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью ионно-электронных схем.* Используя схемы электронного баланса, можно поставить коэффициенты в уравнении ОВ реакции к окислителю, восстановителю, восстановительной и окислительной формам.

Ионно – электронная схема дает возможность поставить коэффициенты и к ионам Н+ и ОН-, и к молекулам H2O.

При составлении уравнений полуреакций малорастворимые соли, слабые электролиты и газообразные вещества следует писать в молекулярном виде. Ионно – электронные схемы составляются различно в зависимости от реакции среды.

Реакции в среде сильных кислот. Если ОВР происходит в среде, содержащей сильную кислоту, то в ионно – электронных полуреакциях рационально применять в случае необходимости ионы водорода и молекулы воды.

При этом если нужно отнять у соединения атом кислорода, то его связывают в молекулу H2O.

ЭОn + 2H+ЭОn-1 + H2O

а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют молекулу H2O, при этом освобождаются два иона Н+

ЭОn + H2OЭОn+1 + 2H+

**Пример № 1**

При окислении сульфита натрия азотной кислотой получается сульфат натрия и оксид азота (II)

Решение.

Na2SO3 + HNO3Na2SO4 + NO

При этом сульфит – ион переходит в сульфат – ион

SO32- + H2O -2e = SO42- + 2H+

Так как общий заряд левой части полуреакции равен 2-, а правый- нулю, то такой переход описывается потерей двух электронов.

Нитрат – ион переходит в NO

NO3- + 4H+ +3e = NO + 2H2O

Объединим две полуреакции

SO32- + H2O -2e = SO42- + 2H+ 3

NO3- + 4H+ +3e = NO + 2H2O 2

Суммируем две полуреакции с учетом электронов

3SO32- + 3H2O + 2NO3- + 8H+ = 3SO42- + 6H+ + 2NO + 4H2O

Сократимподобные

3SO32-+ 2NO3- + 2H+ = 3SO42 + 2NO +H2O

Оставшиеся коэффициенты перенесем в уравнение реакции

3Na2SO3 + 2HNO33Na2SO4 + 2NO + H2O

**Пример № 2**

При окислении пероксида водорода дихроматом калия в сернокислой среде образуются сульфат хрома(III) и кислород

Решение.

K2Cr2O7 + H2O2 + H2SO4 = Cr2(SO4)3 + O2 + …

Cr2O72- + 14H+ +6e = 2Cr3+ + 7H2O 2 1

H2O2 – 2e = O2 + 2H+ 6 3

Cr2O72- + 14H+ + 3H2O2 = 2Cr3+ + 7H2O + 3O2 + 6H+

Cr2O72- + 8H+ + 3H2O2 = 2Cr3+ + 7H2O + 3O2

K2Cr2O7 + 3H2O2 + 4H2SO4 = Cr2(SO4)3 +3O2 + 7H2O + K2SO4

*Реакции в среде сильных оснований.* Если ОВР происходит в среде, содержащей сильное основание, то в ионно – электронных полуреакциях рационально применять в случае необходимости только гидроксид – ионы или молекулы воды.

При этом если нужно отнять у соединения атом кислорода, то добавляют молекулу воды и освобождаются два гидроксид – иона

ЭОn + H2OЭОn-1 + 2(ОН-)

а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют два гидроксид – иона и получается молекула воды

ЭОn + 2(ОН-)ЭОn+1 + H2O

**Пример № 3**

При окислении серы в среде гидроксида натрия гипохлоритом натрия получают сульфат и хлорид натрия

Решение.

S + NaClO + NaOH Na2SO4 + NaCl

S + 8OH- -6e = SO42- + 4H2O 1

ClO- + H2O +2e = Cl- + 2OH- 3

S + 8OH- + 3ClO- + 3H2O = SO42- + 4H2O + 3Cl- + 6OH-

S + 2OH- + 3ClO- = SO42- +H2O + 3Cl-

S + 3NaClO + 2NaOH Na2SO4 + 3NaCl + H2O

*Реакции в среде, не содержащей ни сильных кислот, ни сильных оснований.* Если ОВР происходит в среде, не содержащей ни сильной кислоты, ни сильного основания, то в ионно – электронных схемах в левую часть полуреакции рекомендуется в случае необходимости добавлять только воду.

При этом если нужно отнять кислород, то добаляют молекулу воды и получают два гидроксид – иона

ЭОn + H2OЭОn-1 + 2(ОН-)

а если нужно добавить атом кислорода, то добавляют молекулу воды, а получают два иона водорода

ЭОn + H2OЭОn+1 + 2H+

В правой части суммарного ионно – молекулярного уравнения не следует оставлять такие ионы, которые друг с другом могут образовывать соединения, например Н+ и ОН-.

**Пример № 4**

При окислении сульфита натрия перманганатом калия получается сульфат натрия и оксид марганца (IV)

Решение.

Na2SO3 + KMnO4 Na2SO4 + MnO2 + …

SO32- + H2O -2e = SO42- + 2H+ 3

MnO4- + 2H2O + 3e = MnO2 + 4OH- 2

3SO32- + 3H2O + 2MnO4- + 4H2O = 3SO42- + 6H+ + 2MnO2 + 8OH-

3SO32- + 7H2O + 2MnO4- = 3SO42- + 6H2O + 2MnO2 + 2OH-

3SO32- + H2O + 2MnO4- = 3SO42- + 2MnO2 + 2OH-

3Na2SO3 + 2KMnO4+ H2O 3Na2SO4 + 2MnO2 + 2KOH

**Задачи для самостоятельного решения.**

1. Составьте уравнения реакций с помощью ионно – электронных схем

а) Cl2 + SO2 + H2O H2SO4 + …

б) Br2 + Na2SO4 + H2O Na2SO4 + …

в) I2 + SO2 + H2O H2SO4 + …

г) Cl2 + FeSO4 + KOH Fe(OH)3 + …

д) Br2 + SnCl2 + NaOH Na2SnO3 + …

е) I2 + K2SnO2 + KOH K2SnO3 + …

ж) Br2 + Fe(OH)2 + NaOH Fe(OH)3 + …

з) O2 + Fe(OH)2 + H2OFe(OH)3 + …

и) O2 + SnCl2 + HCl = H2SnCl6 + …

к)O2 + SnCl2 + NaOH = Na2SnO3 + …

л) Cl2 + KI = I2 + …

м)Cl2 + KI + H2O = KIO3 + …

н)Cl2 + KBr = Br2 + …

**4.2 Окислительно – восстановительные потенциалы**

Количественной характеристикой окислительной и восстановительной силы вещества являются окислительно-восстановительные потенциалы. Их стандартные величины, измеренные при 25°С в растворах с активностями всех компонентов полуреакций, равными 1, приводятся в справочной литературе. Примерами окислительно-восстановительных потенциалов в кислой (рН 0) и щелочной (рН 14) средах являются

Zn2+ + 2e = Zn E° = -0,76B;

[Zn(OH)4]2- + 2e = Zn + 4OH- E° = -1,22B;

Описание ОВР с помощью окислительно-восстановительных потенциалов – это термодинамическое описание

***∆G°= -nF∆E°***

где n- число электронов, которыми обмениваются окислитель и восстановитель в уравнении реакции; F–постоянная Фарадея 96500 Кл/моль; ***∆E° = Е°окислитель – Е°восстановитель*** – разность потенциалов окислителя и восстановителя, В.

Поэтому в первом приближении можно считать, что если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, то реакция идет достаточно полно, а если меньше, то практически не идет.

**Пример № 5**

Можно ли с помощью Fe(NO3)3окислить HClдо Cl2?

Решение. Составим схему реакции

Fe3++ Cl-Fe2+ + Cl2

ок-ль вос-ль

В таблице окислительно-восстановительных потенциалов находим E°Cl2/Cl- = 1,36B; E°Fe3+/Fe2+ = 0,77B. Потенциал окислителя меньше потенциала восстановителя (∆E° = 0,77 – 1,36 = -0,59 В). Этой величине ∆E° соответствуют ∆G° = +57 кДж/моль. Следовательно, с помощью Fe3+ окислить Cl- нельзя.

Ответ: нельзя.

**Пример № 6**

Можно ли с помощью FeCl3окислить H2S до элементарной серы?

Решение. Составим схему реакции

Fe3+ + H2SFe2+ + S + H+

ок-львос-ль

находим окислительно-восстановительный потенциал E°Fe3+/Fe2+ = 0,77B; E°S/H2S = 0,14B.

Потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, следовательно, H2S окисляется хлоридом железа (III).

Ответ: можно.

**Задачи для самостоятельного решения.**

1. Можно ли хлоридом олова (II) восстановить хлорид железа (III)?
2. Можно ли перманганатом калия окислить нитрат кобальта (II)в

кислой среде?

1. В какой среде соединения железа (II) можно окислить йодом?
2. Какая кислота выполняет в реакции H2SeO3+ H2SO3функцию окислителя, а какая – восстановителя?
3. Можно ли восстановит сульфат железа (III) в сульфат железа (II) раствором H2SO3?

**4.3 Гальванические элементы**

*Гальваническими элементами* называют устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в раствор.

Электродвижущая сила (э.д.с) равна разности двух электродных потенциалов. Если каждый из электродов гальванического элемента будет погружен в раствор своей соли с концентрацией ионов, равной 1 моль/л, то при 25°С э.д.с. будет равна разности стандартных потенциалов.

**Пример № 7**

Вычислите э.д.с. гальванического элемента из стандартных цинкового и оловянного электродов.

Решение. Табличное значение стандартного электродного потенциала цинка – 0,76 В, а олова -0,13 В.

∆E° = Е°катода – Е°анода

-0,13 –(-076) = 0,63 В.

Ответ: э.д.с. цинково-оловянного электрода 0,63 В.

Величину электродного потенциала в зависимости от активности ионов металла в растворе можно рассчитать по уравнению Нернста

где  **-** равновесный электродный потенциал

 - стандартный электродный потенциал

**Пример № 8**

Вычислите электродный потенциал цинка в растворе ZnCl2, в котором активность ионов Zn2+составляет 7·10-2.

Решение. По уравнению Нернста

Ответ: E = -0,79 B.

**Пример № 9**

Вычислите э.д.с. серебрено-кадмиевого гальванического элемента, в котором активности серебра и кадмия равны соответственно 0,1 и 0,005.

Решение. Потенциалы отдельных электродов составляют

Отсюда э.д.с = 0,74-(-0,47) = 1,21 В.

Ответ: э.д.с = 0,74-(-0,47) = 1,21 В.

Гальванический элемент может быть сделан из двух одинаковых электродов, помещенных в растворы с различными активностями катиона. Металлический электрод, помещенный в более разбавленный раствор, выполняет функцию отрицательного, а помещенный в более концентрированный – положительного электрода. Такие гальванические элементы называют *концентрационными.*

Гальванические элементы и соответствующие им полуэлементы условно изображаются следующей записью

-ZnZnSO4CuSO4Cu+

или в ионной форме

-ZnZn2+Cu2+Cu+

Одиночные вертикальные линии изображают границу металл – раствор, а двойная линия – границу между растворами электролитов.

**Задачи для самостоятельного решения.**

1. Рассчитайте чему равен потенциал цинкового электрода, опущенного в раствор с концентрацией сульфата цинка 0,001 М, Т = 298 К.
2. Рассчитайте величину потенциала окислительно-восстановительного электрода, если активыне концентрации хлорида железа (II) и хлорида железа (III) равны соответственно 0,05 М и 0,85 М. Т = 298 К.
3. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе AgBr (Ks = 6·10-13), содержащем, кроме того, 0,1 моль/лKBr (t = 25°C). (0,138 В)
4. Составьте схему гальванического элемента из медного и цинкового электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов. Рассчитайте э.д.с. этого элемента. Изменится ли э.д.с. если взять 0,001 М растворы солей? (не изменится)
5. Вычислите э.д.с. цепи при 298 К, состоящей из водородного и хлорсеребряного электродов, опущенных в буферный раствор, содержащий по 0,3 г уксусной кислоты и ацетата натрия в 0,5 л. Концентрация электролита в хлорсеребряном электроде сравнения равна 1 моль/л. (0,511 В)
6. Для измерения рН сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30°Сэ.д.с. составила 707 мВ. Вычислите рН сока поджелудочной железы и приведите схему гальванического элемента. (рН 7,7)
7. Сопоставьте окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода, которые он проявляет при взаимодействии с дихроматом калия и йодитом калия в кислой среде. Какие свойства для него более характерны по отношению к данным реагентам? (окислительные)
8. В каком направлении данная ОВР протекает самопроизвольно при с.у: H2SO4 + 2HCl = Cl2 + H2SO3 + H2O? Рассчитать э.д.с этой реакции. (1,14 В)
9. Вычислите ОВП для системы Co3+ / Co2+. (1,899)
10. Определите какая реакция пойдет в первую очередь при добавлении Cl2 к смеси KBr и KI? Напишите уравнения реакций.

**Глава 5. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**Тема 1. Поверхностные явления. Дисперсные системы.**

**Задача 1.1**

Вычислите поверхностное натяжение толуола при 50°С, если при медленном выпускании его 43 сталагмометра масса 38 капель составила 1,486 г. При выпускании из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель её оказалась равна 2,657 г. Поверхностное натяжение воды при 50°С равно 76,81**·**10-3 н /м

**Задача 1.2**

При уменьшении концентрации новокаина в растворе с (0,2 моль/л до 0,15 моль/л ) поверхностное натяжение возросло с 6,9·10 -2 н/м до 7,1·10-2 н/м. У раствора кокаина с( 6,5 ·10- до 7,0 · 10-2 н/м.) Сравните величины адсорбции двух веществ в данном интервале концентраций, Т=293К.

**Задача 1.3**

В 50 мл. раствора с концентрацией уксусной кислоты 0,1 моль/л Емкость адсорбента АД5 по холестерину составляет 0,7 мкмоль/г. Какая масса холестерина адсорбируется из плазмы крови, содержащей 4,8 мкмоль/мл холестерина, если α = 2 мкмоль / мл, М хол. =386,6 г/моль? Как изменится величина адсорбции, если концентрация холестерина в плазме увеличится до 5,4 мкмоль/мл?

**Задача 1.4**

Определите тип адсорбции при растворении в воде серной кислоты, если концентрация серной кислоты в воде 2,33 моль/л, поверхность натяжения раствора 75,20·10 -3 н/м, поверхностное натяжение воды 73,05·10 -3 н/м, t=18°С.

**Задача 1.5**

Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции на угле составляет 9,0·10-3 моль/г. Величина α = 6,0·10-2 моль/л. Какая масса пропионовой кислоты (адсорбата) адсорбировалась из раствора, в котором установилась равновесная концентрация 0,1 моль/л, если масса адсорбента 1 г?

**Задача 1.6**

Степень адсорбции пропионовой кислоты из водного раствора углем массой 2 г составила 60%. Определите массу пропионовой кислоты в 1 л водного раствора до адсорбции, если удельная адсорбция равна 2,32·10-3 моль/г.

**Задача 1.7**

Поверхность натяжения водного раствора, содержащего поверхностно-активное вещество (ПАВ) в концентрации 0,056 моль/л, при 293 К

равно 4,33·10 -2 н/м. Вычислите величину адсорбции ПАВ из раствора с концентрацией 0,028 моль/л при 293 К.

**Задача 1.8**

В 60 мл раствора с концентрацией некоторого вещества, равной 0,440 моль/л поместили активированный уголь массой 3 г. Раствор с адсорбентом взбалтывали до установления адсорбционного равновесия, в результате чего концентрация вещества снизилась до 0,350 моль/л. Вычислите величину адсорбции и степень адсорбции (в %).

**Задача 1.9**

Рассчитайте величину адсорбции уксусной кислоты на твердом адсорбенте, если её равновесная концентрация составила 0,22 моль/л, а константы в уравнении Фрейндлиха равны: k=0,50 моль/г n=0,45.

**Задача 1.10**

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов амилового спирта (С5Н11ОН) от концентрации при 25°С выражается следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| Концентрация кмоль/м3 | Поверхностное натяжение, мн/м |
| 0 | 72,0 |
| 0,0019 | 70,4 |
| 0,0038 | 69,2 |
| 0,0075 | 66,7 |
| 0,015 | 61,7 |
| 0,03 | 55,3 |
| 0,06 | 46,6 |
| 0,12 | 38.0 |

Определите графически адсорбцию амилового спирта из раствора с концентрацией 0.03 кмоль/м3.

**Задача 1.11**

Определите константы уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра для растворов гексилового и гептилового спиртов. Выполняется ли правило Дюкло-Траубе в этом случае?

Зависимость адсорбции этих соединений от концентрации приводятся в таблице: 1.1

|  |  |
| --- | --- |
| Гексиловый спирт | Гептиловый спирт |
| Концентрация С·10-3кмоль/м3 | Адсорбция г·10 10кмоль/м2 | Концентрация С·10-3кмоль/м3 | Адсорбция г·1010кмоль/м2 |
| 0,935 | 8,75 | 0,384 | 11,1 |
| 1,875 | 17,35 | 0,5 | 14,5 |
| 3,1 | 25,1 | 0,655 | 18,2 |
| 5,55 | 37,8 | 1,25 | 27,8 |
| 11,05 | 56,5 | 2,6 | 49,2 |

**Тема 2. Дисперсные системы. Лиофобные коллоидные растворы.**

**Задача 2.1**

Каково строение мицеллы для золя йодида серебра, полученного добавлением к 30 мл раствора йодида калия (С(KI)=0,006 моль/л) 40 мл раствора с концентрацией AgNO3 равной 0,004 моль/л?

**Задача 2.2.**

При электрофоре частицы золя хлорида серебра, полученного смешиванием равных объемов раствора нитрата серебра с концентрацией 0,005 моль/л и хлорида натрия перемещаются к катоду. В каком диапазоне находилось значение концентрации раствора хлорида натрия?

**Задача 2.3**

Пороги коагуляции некоторого золя электролитами KNO3MgCl2 , NaBr равны соответственно 50,0; 0,8; 49,0 ммоль/л. Как относятся между собой величины коагулирующих способностей этих веществ? Укажите коагулирующие ионы. Каков хнак заряда коллоидной частицы?

**Задача 2.4**

Коагуляция 4л золя гидроксида железа (ΙΙΙ) наступила при добавлении 0,91 мл 10% раствора сульфата магния (плотность 1,1 г/мл). Вычислите порог коагуляции золи сульфат-ионами.

**Задача 2.5**

Порог коагуляции золя гидроксида амония дихромат-ионами равен 0,63 ммоль/л. Какой объем 10% раствора дихромата калия (плотность 1,07 г/мл) требуется для коагуляции 1,5 л золя?

**Задача 2.6**

Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, полученного по реакции при небольшом избытке H2S:

2H3 AsO3 + 3H2S = As2 S3 + 6H2O

**Задача 2.7**

Время половинной коагуляции золя йодида серебра при исходном содержании частиц в 1м3, равном 3,2·1014, составляет 11,5 с. Определите константу скорости коагуляции.

**Задача 2.8**

Золь йодида серебра, получаемый по реакции:

KI+AgNO3 = AgI+KNO3

при некотором избытке KI, коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

**Задача 2.9**

На коагуляцию гидрозоля йодида серебра из 1,0 10-2 м3 сточных вод завода потребовалось 8,0 10-4 м3 10% раствора NaCl (плотность 1,07 ·0 в 3 кг/м3) Рассчитайте расход 28%-го раствора Al2(SO4 )3 (плотность 1,3·103 кг/м3) для извлечения AgI из 100 мл3 указанных сточных вод, если электрический заряд коллоидных частиц йодида серебра в этих водах:

 а) положительный; б) отрицательный.

**Задача 2.10**

Напишите схему строения мицеллы сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата натрия:

BaCl2 + NaSO4= BaSO4 + 2NaCl.

**Тема 3. Свойства растворов ВМС.**

**Задача 3.1**

1%-ный раствор желатина вытекает из вискозиметра в течение 29 с; а такой же объем чистой воды - в течение 10 с. Определите относительную вязкость раствора желатина, если его плотность 1010 кг/м3, считая плотность воды равной 1000 кг/м3. Вязкость воды = 1,005·10-3 Н·С/м2.

**Задача 3.2**

К какому электроду будет перемещаться при электрофорезе β-лактоглобулин в буферном растворе, содержащем равные концентрации гидрофосфат и дигидрофосфат ионов, если при рН=5,7 белок остается на старте?

**Задача 3.3**

При рН=6 инсулин остается при электрофорезе на старте. К какому электроду он будет перемещаться при электрофорезе в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л?

**Задача 3.4**

Рассчитайте осмотическое давление раствора белка с относительной молекулярной массой 10000, если его массовая концентрация равна 1,0 г/л, Т=310 К, молекула белка изодиаметрична.

**Задача 3.5**

Будет ли происходить набухание желатина (ИЭТ=4,7) в ацетатном буфере приготовленном из 100 мл раствора ацетата натрия и 200 мл раствора уксусной кислоты (одинаковых концентраций) при 200 С? Как можно ускорить процесс набухание? Как замедлить? Ответ объясните.

**Задача 3.6**

Полимер 2 г поместили в склянку с бензолом. Через 20 мин полимер вынули из склянки и взвесили. Масса стала равна 2,5 г. Рассчитайте степень набухания полимера в %.

**Задача 3.7**

При измерении вязкости растворов образца полимера в тетрахлорметане с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С, г/дм3 | 0 | 1,7 | 2,12 | 2,52 | 2,95 | 3,40 |
| Время истечения раствора | 97,6 | 115,1 | 120,2 | 124,5 | 129,9 | 134,9 |

Вычислите значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов и постройте график зависимости η уд/с =f(c). Определите характеристическую вязкость [ η ] и вычислите молекулярную массу полимера К = 1,8·10-5, α=1,00.

**Задача 3.8**

Для определения молекулярных масс высокомолекулярных соединений методом вискозиметрии требуется, чтобы время истечения было не меньше 100 с. Объем жидкости, протекающей по капилляру, составляет 10·10-6 м3 (10 см3), длина капилляра равна 0,2 м. Жидкость с вязкостью

10-3Н·с/м2 протекает под действием собственного веса, причем высота столба жидкости равна 0,27 м, а плотность её — 103 кг/м3. Какой радиус должен иметь капилляр?

**Задача 3.9**

Константы уравнения для синтетического каучука в хлороформе таковы: α=0,56;

К=1.85·10-5. Определите, чему равна характерическая вязкость образца, молекулярная масса которого 3·105

**Тема 4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.**

Коллоидно-дисперсные и микрогетерогенные системы обычно характеризуются дисперсностью, в качестве меры которой принята удельная поверхность.

Удельная поверхность дисперсной фазы, содержащей одинаковые частицы, вычисляется по формуле

Sуд.=Sr /Vr,

где Sr — поверхность частицы, Vr, - ее объём.

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем характеризуюися диффузией, осмосом, броуновским движением.

Для описания диффузии используйте первый закон Фика:, где i=dm/sdt – поток вещества, определяемый как количество вещества dm проходимого за время dt через поверхность S, D-коэффициент диффузии, gradC - градиент концентрации; для одномерной диффузии, т. е . диффузии только в одном направлении, gradC = dC/dx (x – координата в этом направлении).

Принципиально осмос в диспресных системах и растворах ВМС на отличается от осмоса растворов НМС.

Совместное рассмотрение явлений осмоса и диффузии приводят к выводу уравнения Эйнштейна:

D=kT/B,

где k= R/NA- константа Больцмана, В — коэффициент вязкого сопротивления среды.

Для сферических частиц выполняется формула Стокса:

B = 6πηr,

где η — вязкость среды, r – радиус частицы. Поэтому для сферических частиц коэффициент диффузии может быть вычислен по формуле:

D= kT/ 6πηr.

Броуновское движение частиц описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского:

x= √rDt.

Кроме поступательного существует вращательное броуновское движение. В этом случае находится средний квадрат случайного поворота частицы вокруг оси φ2, который также зависит от выбранных промежутков времени:

φ2 = 2θt.

Для сферических частиц коэффициент вращательной диффузии определяют по формуле:

θ = KT/8πηr3

В случае достаточно крупных частиц броуновское движение незначительно, и им можно пренебречь при изучении оседания частиц под действием силы тяжести. Скорость оседания сферических частиц зависит от вязкости среды η, радиуса частицы и разности плотностей частиц и среды:

w = 2 (dr – dc)r2·q/9η.

Эта формула может быть преобразована для вычисления радиуса частицы по скорости ее оседания:

r =(9ηlnx2 / x1)/ 2 w2(dr – dc)t,

где x2 x1 — расстояния от оси вращения в начале центрифугирования и через время t, w - угловая скорость ротора центрифуги.

Масса частицы произвольной формы можно также определить по данным центрифугирования. Для этой цели используют уравнение:

mr = В· drS/ dr – dc,

гдеВ — коэффициент сопротивления среды движению частиц,.

Учитывая, что по уравнению Эйнштейна В=КТ/D, получим:

mr = КТ/D· dr ·S/ dr – dc

**Ситуационные задачи.**

**Задача 4.1**

Суспензия кварца содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы, имеющие радиус 0,00001 м, а масса остальных на частицы радиуса 0,00005 м. Какова удельная поверхность кварца?

**Задача 4.2**

Определите коэффициент диффузии красителя конго красный в водном растворе, если при градиенте концентрация 0, 5 кг/м3 за 2 ч. через 0,0025 м2 проходит 4,9·10-7 г вещества.

**Задача 4.3**

Определите радиус частиц золя йодида серебра, используя следующие данные:

коэффициент диффузии равен 1,2·10-10 м2/с, вязкость среды — 10-3 Н·с/м2, температура — 298 К.

**Задача 4.4**

Рассчитать среднее квадратное смещение аэрозольной частицы за 15 с. по следующим данным: радиус частицы — 10-8 м, вязкость среды — 1,9·10-7Н·с/м2, температура — 298 К.

**Задача 4.5**

Определите, за какое время осядет частица бентонита, находящаяся у поверхности жидкости , если высота столба жидкости равна 0,1 м, вязкость среды — 2·10-3 Н·с/м2,

радиус частицы — 14·10-6 м, плотность частицы — 2,1·103 кг/м3, плотность жидкости — 1,1·103 кг/м3. Во сколько раз быстрее осядет эта же частица, если жидкость центрифугировать в пробирке с угловой скоростью 600 с? Начальное расстояние частицы от оси вращения — 0,15 м, конечное — 0,25 м.

**Задача 4.6**

Золь диоксида кремния в воде содержит частицы, радиус которых равен 2·10-8 м. Определите, на какой высоте начального уровня концентрация частиц уменьшается в 2 раза? Для расчетов используйте следующие данные: плотность частиц — 2,1·103кг/м3, плотность среды — 1·103кг/м3, температура — 288 К.

**Тема 5. Электрокинетические явления в дисперсных системах.**

Электрокинетические явления отражают связь между движениями фаз дисперсной системы относительно друг друга и электрическими свойствами границы раздела этих фаз. Различают четыре вида электрокинетических явлений — электрофорез, электроосмос, потенциал течения и потенциал оседания (седиментации)

*Электорофорезом* называется - направленное движение заряженных частиц д.ф. относительно дисперсионной среды под действием электрического поля.

Скорость движения частиц д.ф. в электрическом поле прямо пропорциональна напряженности электрического поля и величине электрокинетического потенциала, характеризующего данную дисперсную систему.

U = Hεζ/(φηπ)

гдеU — скорость движения частиц д. фазы в электрическом поле;

Н — напряженность эл. поля (В/м)

ε — диэлектрическая проницаемость среды

ζ — электрокинетический потенциал

η — вязкость среды.

ζ —4 (φηπ)U / Hε , где Н задается условиями эксперимента, а значения η и ε для данной среды находят в справочнике физических величин.

*Электроосмосом* называется, направленное движение дисперсной среды (жидкости) в капиллярной системе под действием электрического поля.

Все мелкопористые ткани живого организма : костная ткань, кожный покров, клеточные мембраны, кровеносная и лимфатические системы — относятся к связнодисперсным (капиллярным) системам.

Одним из широко используемых физиотерапевтических методов лечения многих заболеваний является ионофорез, в основе которого лежит проникновение жидкостей, содержащих лечебные ионы и молекулы, через капиллярную систему кожного покрова под действием электрического поля. По существу — это явление *электроосмоса*.

В результате относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды в дисперсионных системах возникают *потенциал седиментации* (оседания) и потенциала течения.

*Потенциалом седиментации* называется разность потенциалов, возникающая при оседании частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

*Потенциалом течения* называется разность потенциалов, возникающая на концах капиллярной системы при протекании через систему жидкой дисперсионной среды.

Во всех этих случаях на границе двух фаз обнаруживается особая форма электрического потенциала. Он получил название *электрокинетического или ζ —потенциала (дзета-потенциала).*

**Ситуационные задачи.**

**Задача 5.1**

Рассчитайте электрофоретическую скорость частиц золя алюминия в этилацетате при градиенте потенциала 2·103 В/м, если известно, что ζ —потенциал частиц аммония равен 42мВ. Свойства дисперсионной среды (этилацетата) характеризуются следующими данными: относительная диэлектрическая проницаемость равна 6, а вязкость — 0,43мН·с/м2.

**Задача 5.2**

При градиенте потенциала 110 В/м пузырек воздуха перемещается при электрофорезе к катоду со скоростью 4,1·10-6 м/с. Вычислить ζ — потенциал на границе воздух-вода, если вязкость воды равна 1,2·10-3Н·с/м2, диэлектрическая постоянная = 81.

**Задача 5.3**

Рассчитать перемещение частиц золя в воде при ζ —потенциале 60·10-3 В, напряжении 100 В в течение 10 мин, если вязкость среды 1·10-3Н·с/м2. диэлектрическая постоянная = 81

**Задача 5.4**

* 1. Рассчитайте величину ζ —потенциала для коллоидной частицы при электрофорезе, если Е=50 В/м, скорость перемещения частиц 2·10-6 м/с, η= 1·10-3 Па·с, диэлектрическая постоянная = 81.
	2. Рассчитайте величину ζ —потенциала для коллоидной частицы при электрофорезе, если Е=100 В, l=20 cm, S=1,5 cm, τ=15 мин, ε=81, η=0,001 Па·с.

**ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.**

**Тема 1. Поверхностные явления. Дисперсионные системы.**

**Задача 1.1**

Для определения поверхностного натяжения толуола сталагмометрическим методом можно воспользоваться формулой:

σ(тол.) = σ(н2о)· m(тол)· n(н2о)/ m(н2о)· n(тол)

σ(тол.) = 76,91·10-3·1,486г·25/2,657г·38 = 28,30·10-3Н/м.

Ответ: поверхностное натяжение толуола при 50°С равно

28,30·10-3Н/м.

**Задача 1.2**

а) Адсорбцию на границе раздела жидкость-газ вычисляют с помощью уравнения Гиббса:

Г = -сdσ/RTdC,

где Г — величина адсорбции растворенного вещества, измеряемая количеством этого вещества (моль), приходящегося на единицу площади поверхности адсорбента, моль/м2 .

См — равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л, в узких интервалах измерений рассчитывается как средняя величина:

С1+С2/2

-dσ/dC — поверхностная активность (понижение удельного поверхностного натяжения, вызванное повышением концентрации растворенного вещества в поверхностном слое); в узком диапазоне — Δσ/РС; Δσ=σ2-σ1; Δс = с2-с1.

R – газовая постоянная, Дж/моль·К

б) Определяем величину адсорбции новокаина:

Гнов. = -((0,2+0,15)/2) моль/л · (7,1-6,9)· 10-2Н/м : 8,31 Дж/моль· К 293 К ·(0,15-0,2) моль/л = 1,875·10-3 моль/ м2.

m(C2H5COOH) = 1,875·10-3 моль · 74 г/моль = 0,139 г.

в) Определяем величину адсорбции кокаина:

Гкок = -((0,2+0,15)/2) моль/л ·(7,0-6,5)· 10-2 Н/м : 8,31 Дж/моль· К 293 К · (0,15-0,2) моль/л = 7,19·10-6 моль/м.2

Ответ: адсорбция кокаина при прочих равных условиях выше.

**Задача 1.3**

а) По результатам титрования находим равновесную концентрацию уксусной кислоты:

С1(CH3COOH)равн.= С(КОН) ·V(KOH)/ V(CH3COOH) = 15мл·0,05моль/л : 10 мл = 0,075 моль/л

б) Определяем адсорбцию по разности концентраций исходного и равновесного растворов уксусной кислоты:

Г = (Со-Сравн)· V : m,

гдеСо и Сравн — начальная и равновесная концентрации адсорбата;

V — объем раствора из которого выделяется адсорбат;

m — масса адсорбента.

Г = (0,100-0,079)моль/л ·50·10-3л : 2 г. = 6,25·10-4 моль/г

Ответ: величина адсорбции уксусной кислоты составила 6,25·10-4 моль/г.

**Задача 1.4**

а) Величину адсорбции определяем по уравнению Ленгмюра, принимая, что предельная адсорбция Г∞ равна емкости адсорбента 0,7 мкмоль/г или 0,7·10-6 моль/г;

Г = Г∞·С : а+с;

Г = 0,7·10-6 моль/г·4,8·10-6моль/мл : (4,8+2)· 10-6 моль/мл = 4,9·10-7 моль/г.

Гч= 0,7·10-6 моль/г·5,4·10-6моль/мл : (5,4+2)· 10-6 моль/мл =5,1·10-6 моль/г.

б) Массу холестерина, адсорбированного из плазмы, определяем по формуле:

m =MV,

где V=Г1.

m(хол)1 = 4,9·10-7 моль·386,6 г/моль = 189,4·10-6 г = 1,89·10-4 г.

m(хол)2 = 5,1·10-7 моль·386,6 г/моль = 1,97·10-4 г.

Ответ: с увеличением концентрации холестерина величина адсорбции увеличивается.

**Задача 1.5**

Величина и тип адсорбции определяются по уравнению Гиббса:

Г= - С\*σ2-σ1 : Rt\*C2-C1,

где С1 = 0, так как в воде до растворения отсутствует H2SO4.

Следовательно: С=(С1+С2): 2 = С2 : 2.

Уравнение Гиббса приобретает вид:

Г = σ2-σ1 : 2RT.

Г =- (75,2-73,05)·10-3 : 2·8,31·291 = -4,44·10-7 моль/м2.

Ответ: адсорбция отрицательная. Г=-4,44·10-7 моль/м2.

**Задача 1.6**

а) Для определения величины адсорбции на неподвижной поверхности раздела фаз (твердом адсорбенте) часто используют уравнение Ленгмюра:

Г = Г∞·С : а+с;

б) Находим величину адсорбции:

Г=3,0·10-3 моль/г·0,1 моль/л : 0,1 моль/л+6,0·10-2 моль/л= 1,875·10-3 моль/г.

в) Находим массу адсорбата:

m(C2H5OH) = VM = 1,875·10-3 моль ·74 г/моль = 0,139 г.

**Ответ:** из раствора адсорбировалась пропионовая кислота массой 0,139г.

**Задача 1.7**

а) Величину и степень адсорбции определяем по формулам:

Г = h·C0V : mад-та =>C0 = Г·mад-та : hV.

С0 = 2,32·10-3 моль/г · 2г : 0,6·1 = 7,73·10-3 моль/л.

б) Вычисляем массу пропионовгй кислоты:

m(C2H5COOH) = С0(C2H5COOH) · М(C2H5COOH)·Vр-ра, л.

m(C2H5COOH) = 7,73·10-3моль/л·74г/моль·1л=0,572г.

Ответ:m(C2H5COOH) в 1л раствора до адсорбции составила 0,572 г.

**Задача 1.8**

Величину адсорбции вычисляют по уравнению Гиббса:

Г = -С·∆σ : RTΔC, считая, чтоΔC = 0,056 моль/л, а Δσ=σ2 — σ1 = (4,33-7,28)·10-2 н/м=-2,95·10-2 н/м.

σ(Н2О) =7,28·10-2( справочные данные)

Г = - 0,028 моль/л· -2,95·10-2 н/м : 8,31 Дж/моль·К·293 К·0,056 моль/л = 6,06·10-6 моль/м2

Ответ: положительная адсорбция составила 6,06·10-6 моль/м2.

**Задача 1.9**

а) Определяем адсорбцию по формуле:

Г = (Со-Сравн)·V : m = (0,44-0,35)моль/л·60·10-3 л : 3г. = 0,0018 моль/г.

б) определяем степень адсорбции:

h = (C0-Cp)·100% : С0; h = (0,44-0,35)·100% : 0,44 = 20,5%

Ответ: величина адсорбции составила 0,0018 моль/г, степень адсорбции = 20,5%

**Задача 1.10**

В медико-биологических исследованиях часто наряду с изотермой Ленгмюра, используют изотерму Фрейндлиха:

Г = КС1/n , если n>1

Г = Ксn , если n<1,

где К и n — константы Фрейндлиха, получаемые эмпирическим путем в определенном ограниченном диапазоне концентраций.

Г = 0,5 моль/г·0,22 = 0,253 моль/г.

Ответ: величина адсорбции уксусной кислоты равна 0,253 моль/г.

**Задача 1.11**

Построим график, отражающий зависимость σ от С. Проведем касательную к кривой в точке, имеющей ординату 0,03кмоль/м3. Тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс равен dσ:dC. Из графика находим: -4,7·10-3 : 0,015 = -0,495 (Нм2/кмоль). (множитель 10-3 в числителе вводится в связи с тем, что поверхностное натяжение в таблице и на рис.1 выражено в МН(м). По уравнению изотермы адсорбции Гиббса находим:

Г = -0,03+0,495 : 8,31·298·103 = 5,95·10-9 (кмоль/м2).

G

80

70

60

50

40

30

 C

**Задача 1.12**

В координатах (1/Г; 1/С) график изотермы подчиняется уравнению Ленгмюра, представляет собой прямую, уравнения которой: 1/Г = 1/∞+ 1/Г∞·В·1/С

Отрезок, отсекаемый прямой на оси координат равен 1/Г∞, а угловой коэффициент равен 1/ Г∞·В.

Построив график, находим угловой коэффициент прямых: для гексилового спирта -0,9·10-7, для гептилового спирта -0,3·10-7. Отсюда находим коэффициенты уравнения Ленгмюра:

гексиловый спирт - Г∞ = 1·10-8, В = 1,1·10-7

гептиловый спирт - Г∞ = 1·10-8. В = 3,3·10-7.

Константа В при переходе от гексилового спирта к гептиловому увеличивается в три раза. Следовательно, правило Дюкло-Траубе выполняется.

**Тема 2. Дисперсные системы. Лиофобные коллоидные растворы.**

**Задача 2.1**

а) Золь получен конденсационным методом по реакции обмена:

AgNO3 + KI =>AgI + KNO3.

Для того, чтобы вместо осадка AgIобразовался коллоидный раствор (золь) необходимо условие: один из реагентов должен быть в избытке.

б) Рассчитаем количество ионов серебра и йода:

n(Ag+) =CV=40·10-3·0,004 = 1,6·10-4 моль

n(I-) = CV = 30·10-3·0,006 моль/л = 1,8·10-4 моль, следовательно, КIв избытке.

в)В этом случае мицелла имеет строение:

{m(AgI)·nI-(n-x)K+}x- ·xK+

Ответ**:** гранула заряжена отрицательно.

**Задача 2.2**

а) Из анализа результатов электрофореза можно сделать вывод, что мицелла заряжена положительно.

б) Формула мицеллы с положительным зарядом гранулы имеет вид:

{[mAgCl]·nAg+(n-x)NO3-}x+ ·xNO3-

в) Чтобы образовалась мицелла подобного строения, хлорид натрия должен быть в недостатке. Так как объемы смешиваемых растворов одинаковы, то концентрация хлорида натрия должна быть меньше концентрации нитрата серебра, т.е. меньше 0,005 н.

Ответ: С(NaCl)<0,005 моль/л.

**Задача 2.3**

а) *Порог коагуляции* — это минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (помутнение раствора или изменение его окраски).

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле.

Спк = Сэл·Мэл-та: Vкол.р-ра+Vэл..

б) Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием: (ρ):

ρ = 1/СПк

ρ(KNO3) = 1/50 = 0,02 л/ммоль

ρ(MgCl2) = 1/0,8 = 1,25 л/ммоль

 ρ(NaBr) = 1/49 = 0,0204 л/ммоль

MgCl2 обладает наибольшим коагулирующим действием. Коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

 ρ= f(z6) – коагулирующее действие иона-коагулянта пропорционально его заряду в шестой степени.

ρ(Na+) : ρ(K+) : ρ(Mg2+) = 0,0204:0,02:1,25= 1:1:62,5

в) Так как анион во всех данных электролитах однозарядны, то ионами-коагулятами являются катионы, а следовательно, заряд коллоидной частицы — отрицательный.

Ответ: наибольшим коагулирующим действием обладают ионы Mg2+ .Заряд гранулы — отрицательный.

**Задача 2.4**

Определяем массу MgSO4 вызвавшего коагуляцию и его количество:

m(MgSO4) = wpV/100% = 10·1,1 г/мл·0,91 мл. : 100% = 0,1 г.

V(MgSO4) = 0,1/120 = 0,00083 моль = 8,3·10-4 моль.

Определяем порог коагуляции:

Спк = 8,3·10-4 моль : 4л+0,91·10-3л = 2,1·10-4 моль/л.

Ответ: Спк = 2,1·10-4 моль/л.

**Задача 2.5**

а) Обозначим исходный объем электролита — коагулянта через х, тогда:

Спк = Сэл·х : Vзоля+х

б) Определим концентрацию электролита вызвавшего коагуляцию по формуле:

Сэл = wp10 : M = 10·1,07·10/294 = 0,364 моль/л

в) Определяем объем электролита, т. е. Находим х:

0,63·10-3 = 0,364х/1,5+х

х=0,0026 л = 2,6 мл.

Ответ:Vр-ра(K2Cr2O2) = 2,6 мл.

**Задача 2.6**

Потенциалопределяющими ионами в данном случае могут быть ионы НS-, так как в состав малорастворимого As2S3 входят ионы серы. Ионы Н+ образуют диффузный слой. Схему строения мицеллы золя можно выразить следующей формулой:

{[mAs2S3] · nHS- ·(n-x)H+· yH2O}-x·xH+zH2O

Частица имеет отрицательный заряд, следовательно, электрофоретическое движение направлено к аноду.

**Задача 2.7**

Расчет проводим используя формулу, связывающую константу скорости коагуляции с временем половинной коагуляции:

К = 1 : n0·t1/2 = 1 : 3,2·1014·11,5 = 2,8·10-16 (1/частиц·с)

**Задача 2.8**

Строение мицеллы золя таково:

{[mAgI] · nI-(n-x)K+}+xxK+

Противоионами являются катионы К+. Следовательно, при выявлении коагулирующего действия, необходимо сравнивать заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона Са2+ выше заряда иона К+, то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие

Са (СН3СОО)2 сильнее.

**Задача 2.9**

Количество n1 вещества NaCl в 8·10-4м3 10% раствора NaCl равно:

n1=V1p1q1.

Порог коагуляции находим по формуле:

Скр = n/(V+VЭ)

Скр = 1,46/(1·10-2+8·10-4)=135 моль/м3

а) Если электрический заряд коллоидных частиц положительный, то ионами-коагуляторами в Al2(SO4)3 являются ионы SO42-. Порог коагуляции рассматриваемого гидрозоля по ионам SO42- согласно формуле:

Скр = kT5/Z6, Cкр = 2,12 моль/м3

следовательно, \ для коагуляции 100 м3 сточных вод потребуется ионов SO42- = 2,12·100=212 моль.

Масса m2Al2(SO4)3 содержащая такое количество ионов SO42- равна:

m2 = n2M2/3 = 212·0,342/3=24,2 кг.

Объем раствора равен:

V=m100/q2p2 = 24,2·100/2,8·1,3·103 = 6,65·10-2 м3.

б) Если электрический заряд коллоидных частиц отрицательный, то ионами-коагуляторами являются ионы Al3+.

Порог коагуляции равен — 135/729=0,186 моль/м3

Следовательно, для коагуляции 100 м3 сточных вод потребуется ионов Al3+n3=0,186·100=18,6 моль. Масса m3 = 18,6·0,342/2=318 кг. Объем раствора равен: V3 = 3,18·100/128·1,3·10-3=8,74·10-3 м3.

Ответы: а) 6,65·10-2 м3; б) 8,74·10-3 м3

**Задача 2.10**

{[mBaSO4]·nSO42-·2(n-x)Na+·yH2O}2x- · 2xNa+·zH20

**Тема 3. Свойства растворов ВМС.**

**Задача 3.1**

Для расчета относительной вязкости используем формулу:

ηж= η(н2о) · τж· ρж : τ(н2о)· ρ(н2о)

ηж = 1,005·10-3·29·1010 : 10·1000=2,94·10-3н·с/м2

Ответ: относительная вязкость желатина равна 2,94·10-3н·с/м2

**Задача 3.2**

а) Значение рН, при котором молекула белка электронейтральна и при электрофорезе остается на старте называется изолектрической точкой (рI). При рН>pI белок заряжается отрицательно, при pH<pI — положительно.

б) рН буферного раствора определяется по уравнению Гендерсона-Хассельбаха:

рН = рКн2ро4 +lg[HPO42-]/[H2PO4]. Так как по условию [HPO42-]=[H2PO4], то рН=рКН2РО4= 7,21(справочные данные)

в) Поскольку pI для β-лактоглобулина равна 5,7, то рН=7,2 больше pI, следовательно, белок заряжается отрицательно и при электрофорезе будет перемещаться к аноду.

**Задача 3.3**

а) Так как при рН =6.0 инсулин остается на старте при электрофорезе, следовательно его pI =6.0

б) рН раствора соляной кислоты = -lgα(H+) = -lgɤ·Cm(HCl), где ɤ- коэффициент активности, равный 0,76.

рН = -lg(0,76·0,1) = 1,12

в) рН раствора Нl меньше рI, поэтому молекула инсулина в растворе соляной кислоты приобретает положительный заряд и в электрическом поле будет перемешаться к катоду.

**Задача 3.4**

Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется уравнение Галлера: интервал Росм = сRT/M1 + β·c2. , где β — коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекул; для изодиаметрических молекул коэффициент β=1.

Росм = 1·103·8,31·310/10000 + 1·12=258,6 Па.

**Задача 3.5**

а) Величина набухания зависит от рН среды. РН ацетатного буфера равен:

рН = рКа+lg 100·Ccoли/200·Cк-ты, так как Ccoли= Cк-ты, рН = рКа+lg1/2

рН = 4,75-0,3=4,45

б) В изоэлектрической точке (pI=4,7) степень набухания желатина минимальна. Рнбуф =4,45<pI, следовательно частицы желатина приобретают положительный заряд. Одноименные заряженные частицы отталкиваются друг от друга, молекула ВМС разрыхляется, полимер увеличивается в объеме.

Ответ: в данном буферном растворе набухение желатина происходить не будет. Набухание можно ускорить слабым нагреванием.

**Задача 3.6**

Степень набухания полимера определяется по формуле:

α = 100 % · (m-m0)/m0

α=2,5-2\*100/2 = 25%

**Задача 3.7**

Для вычисления удельной и приведенной вязкости необходимо воспользоваться формулами:

ηуд= τ-τ0/τ ηприв = ηуд/с

Пример расчета: ηуд = 115,1-97,6/97,6 = 0,179

ηприв= 0,179/1,7=0,105

Характеристическая вязкость связана с молярной массой полимера формулой Штаудлигера

[η]=KMα. M = [η]/K, т.кα=1. М=5555.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| С, г/л | t | **ηуд** | **ηприв** |
| 0 | 97,6 | 0 | - |
| 1,7 | 115,1 | 0,1793 | 0,1055 |
| 2,12 | 120,2 | 0,2315 | 0,1092 |
| 2,52 | 124,5 | 0,2756 | 0,1094 |
| 2,95 | 129,9 | 0,3309 | 0,1122 |
| 3,4 | 134,9 | 0,3822 | 0,1124 |

**Задача 3.8**

Воспользуемся уравнением Гагена-Пуазейся,преобразовав его:

Г4=8ʒlV/πΔp

Вычислить объемную скорость жидкости:

V=10·10-6/100 = 10-7(м3/с)

Давление столба жидкости: p=hdq

p = 0,27·103⌡9,8=2,65·103(н/м2)

Г4= 8·10-3·0,2·10-7/π·2,65,10;3 Г = 3,83·10-4 (м)

**Задача 3.9**

Расчетная формула имеет следующий вид:

[η] = 1,85·10-5·М0,56 => [η]=1,85·10-5·(3·105)0,56=0,0211

**Тема 4. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.**

**Задача 4.1**

Обозначим r1 – радиус более крупных частиц, r2 – радиус более мелких частиц, s1 – суммарная поверхность крупных частиц, R — коэффициент, зависящий от формы молекул, S2 – cуммарная поверхность мелких частиц, V1 – объем крупных частиц, V2 – объем мелких частиц.

V1=0,7 м3, V2=0,3 м2

S1 = V1·3/r1; S2 = V2·3/r2..

Sуд. = V1·3/r1+ V2·3/r2.  =( 0,7·3/5·10-5)+(0,5·3/1·10-5)=5,1·104

**Задача 4.2**

Коэффициент диффузии находим по формуле:

Д = Δm/ρΔt·[gradC];

Д = 4,9·10-7/25·10-4·2·3600·0,5=5,4·10-8(м2/с)

**Задача 4.3**

Определяем радиус частиц по формуле:

r=KT/6πηD; r = 1,38·10-23·298/6·10-3·1,2·10-10=1,8·10-9(м)

**Задача 4.4**

Используя формулу для среднеквадратичного сдвига, получим:

х2 = КТ·t/3πηr;

x2=1,38·10-23·298·15/3·3,14ậ1,9·10-7·10-8=3,45·10-6 (м)

**Задача 4.5**

t = 9ηh/2 (d2-dc)r2q

t'=9·10-3·2,3·lg(0,25/0,15):2·6002(2,1·103-1,1·103)·142·10-12  = 3,2·10-2(c)

t=9·10-3·0,1/2(2,1·103-1,1·103)·142·10-12·98 = 460 ©

**Задача 4.6**

Из формулы описывающей распределение частиц по высоте, следует:

ln n0/n = ln 2 = m(dr-dc)·q·hwη/KT·dr.

Преобразуя эту формулу получим:

η1/2 = 0,69·1,38·10-23·298/4/3·3,14 8·10-24·(2,1·103-1,1·103)9,8 = 7,85·10-3(м)

**Тема 5. Электрокинетические явления в дисперсных системах.**

**Задача 5.1**

W = EaE·ζ/ηn/

Примем, что частицы золя алюминия имеют сферическую форму. Кроме того, абсолютная диэлектрическая проницаемость как произведением относительной диэлектрической проницаемости на абсолютную диэлектрическую проницаемость вакуума Ea = 8,85·10-12·6ф/м.

W = 8,85·10-12·6·2·103·42·10-3/0,43·10-3·2/3 = 42·10-3=1,5·10-5(м/с)

**Задача 5.2**

ζ = fηu/εε0h пузырек воздуха имеет сферическую форму f = 2/3

ε0 =8,85·10-12ф/м

ζ = 2·1,2·10-3·4,1·10-6/3·81·8,85·10-12·110 = 0,042 в.

**Задача 5.3**

ζ = fηu/εε0h; ε0=8,85·10-12 ф/м

u =3·60·10-381·8,85·10-12100/2·1,0·10-3 = 6,45·10-6 м/с

**Задача 5.4**

u=f=εε0Eζ/η

ζ = 2·10-6·1·110-3/0,67·81·8,85·10-12·50 = 0,0832

**Задача 5.5**

Vэр = s/Hτ; H=E/l, где Е — напряжение, l расстояние между электродами .

Н = 100/0,2=500 в/м

Vэр = 0,15/500·800=3,33·10-8м2/(с·в)

ζ = 4·3,14·0,001·3,43·10-8·9·109/81·1=4,6·10-2в.

**Приложение**

**Справочные данные**

1. **Фундаментальные физические и физико-химические постоянные**

Молярный объем идеального газа:

при нормальных условиях (н.у.) Vm= 2,241·10-2м3/моль = 22,4 моль/л;

при стандартных условиях (с.у.)V°m= 2,447·10-2м3/моль = 24,5 моль/л;

Постоянная Планка h = 6,63·10-34Дж·с;

Постоянная Фарадея F = 96500 Кл;

Стандартная температура 298,15 К (25°С);

Стандартное давление 1,013·105 Па (1атм);

Молярная газовая постоянная R = 8,314 Дж/моль·К;

1. **Стандартные термодинамические характеристики некоторых веществ**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Вещество** | **∆H°298****кДж/моль** |  | **∆G°298****кДж/моль** | ***S*0298****Дж/(моль∙К)** |
| **Al2(SO4)3 (т)** | –3444 |  | –3103 | 239 |
| **Al2O3 (т)** | –1676 |  | –1580 | 50,9 |
| **BaCO3 (т)** | –1235 |  | –1134 | 103 |
| **BaO (т)** | –548 |  | –518 | 70,4 |
| **C (т)** | 0 |  | 0 | 5,74 |
| **C2H4 (г)** | 52 |  | 68 | 219,4 |
| **C2H5OH (ж)** | –277 |  | –175 | 160,7 |
| **CaCO3 (т)** | –1207 |  | –1128 | 89 |
| **CaO (к)** | –636 |  | –603 | 40 |
| **CaSiO3 (к)** | –1562 |  | –1550 | 82 |
| **CH3OH (ж)** | –239 |  | –166,2 | 126,8 |
| **CH4 (г)** | –74,85 |  | –50,79 | 186,19 |
| **Cl2 (г)** | 0 |  | 0 | 222,96 |
| **CO(г)** | –110,5 |  | –137,14 | 197,54 |
| **CO2 (г)** | –394 |  |  –394,4 | 214 |
| **Fe (т)** | 0 |  | 0 | 27,3 |
| **Fe2O3 (т)** | –823 |  | –740 | 87,9 |
| **H2 (г)** | 0 |  | 0 | 130 |
| **H2O (г)** | –242 |  | –229 | 189 |
| **H2O (ж)** | –286 |  | –237 | 70 |
| **H2S (г)** | –21 |  | –33,8 | 206 |
| **HСl (г)** | –93 |  | –95,3 | 187 |
| **N2O (г)** | 82 |  | 104 | 220 |
| **Na2CO3 (т)** | –1138 |  | –1048 | 136 |
| **Na2O (т)** | –416 |  | –378 | 75,5 |
| **NaOH (т)** | –427,8 |  | –381,1 | 64,16 |
| **NH3 (г)** | –46 |  | –16,7 | 193 |
| **NH4Cl (т)**  | –314 |  | –203 | 96 |
| **NH4NO3 (т)** | –365 |  | –184 | 151 |
| **NO (г)** | 90,37 |  | 86,71 | 210,62 |
| **NO2 (г)** | 33 |  | 51,5 | 240,2 |
| **O2 (г)** | 0 |  | 0 | 205 |
| **P2O5 (т)** | –1492 |  | –1348,8 | 114,5 |
| **SiO2 (т)** | –908,3 |  | –854,2 | 42,7 |
| **SO2 (г)** | –297 |  | –300 | 248 |
| **SO3 (г)** | –395,2 |  | –370,4 | 256,23 |
| **Zn (т)** | 0 |  | 0 | 41,59 |
| **ZnO (т)** | –349 |  | –318,2 | 43,5 |

1. **Стандартные ОВП при 25°С**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Окислительная форма** | **+e–** | **Восстановленная форма** | ***E*°, В** |
| **Li+** | 1e– | **Li** | –3,02 |
| **Na+** | 1e– | **Na** | –2,71 |
| **Mn2+** | 2e– | **Mn** | –1,05 |
| **Zn2+** | 2e– | **Zn** | –0,76 |
| **Cr3+** | 3e– | **Cr** | –0,74 |
| **Fe2+** | 2e– | **Fe** | –0,44 |
| **Cd2+** | 2e– | **Cd** | –0,40 |
| **Ti3+** | 1e– | **Ti2+** | –0,37 |
| **Co2+** | 2e– | **Co** | –0,29 |
| **Ni2+** | 2e– | **Ni** | –0,23 |
| **Sn2+** | 2e– | **Sn** | –0,14 |
| **Pb2+** | 2e– | **Pb** | –0,13 |
| **2H+** | 2e– | **H2** | 0,00 |
| **NO3-+ H2O** | 2e– | **NO2-+ 2OH–** | +0,01 |
| **Ti4+** | 1e– | **Ti3+** | +0,04 |
| **Sn4+** | 2e– | **Sn2+** | +0,15 |
| **SO42- + 2H+** | 2e– | **SO32-+ 2H2O** | +0,17 |
| **Cu2+** | 2e– | **Cu** | +0,34 |
| **MnO4-** | 1e– | **MnO42-** | +0,56 |
| **MnO4- + 2H2O** | 3e– | **MnO2 + 4OH–** | +0,60 |
| **Fe3+** | 1e– | **Fe2+** | +0,77 |
| **Ag** | 1e– | **Ag+** | +0,80 |
| **Br2** | 2e– | **2Br–** | +1,07 |
| **O2 + 4H+** | 4e– | **2H2O** | +1,23 |
| **Cl2** | 2e– | **2Cl–** | +1,36 |
| **Cr2O72- + 14H+** | 6e– | **2Cr3+ + 7H2O** | +1,37 |
| **PbO2 + 4H+** | 2e– | **Pb2+ + 2H2O** | +1,46 |
| **MnO4- + 8H+** | 5e– | **Mn2+ + 4H2O** | +1,51 |
| **H2O2 + 2H+** | 2e– | **2H2O** | +1,77 |
| **F2** | 2e– | **2F–** | +2,87 |

1. **Константы диссоциации Кд слабых электролитов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Электролит** | **Уравнение  диссоциации** | ***K*а(b)** |
| **Азотистая кислота** | HNO2 ↔ NO2– + Н+ | 5,1∙10–4 |
| **Бензойная кислота** | НС7Н5О2 ↔ С7Н5О2– +Н+ | 6,14∙10–5 |
| **Бромноватистая кислота** | HBrO ↔ BrO– + Н+ | 2,1∙10–9 |
| **Муравьиная кислота** | НСООН ↔ НСОО- + Н+ | 1,8∙10–4 |
| **Фтороводородная кислота** | HF ↔ F- + H+ | 7,4∙10–4 |
| **Сернистая кислота** | H2SO3 ↔ HSO3- + H+HSO3– ↔ SO32- + H+ | 1,3∙10–25,0∙10–6 |
| **Сероводородная кислота** | H2S ↔ HS- + H+HS– ↔ S2- + H+ | 5,7∙10–81,2∙10–13 |
| **Угольная кислота** | Н2СО3 ↔ НСО3- + Н+НСО3– ↔ СО32- + Н+ | 4,3∙10–75,6∙10–11 |
| **Уксусная кислота** | СН3СООН ↔ СН3СОО- + Н+ | 1,8∙10–5 |
| **Фосфорная кислота** | H3PO4 ↔ H2PO4- + H+H2PO4– ↔ HPO42- + H+HPO42– ↔ PO43- + H+ | 7,5∙10–36,2∙10–82,2∙10–13 |
| **Цианистоводородная кислота** | HCN ↔ CN– + H+ | 4,9∙10–10 |
| **Щавелевая кислота** | Н2С2О4 ↔ НС2О4- +Н+НС2О4– ↔ С2О42- +Н+ | 5,9∙10–26,4∙10–4 |
| **Гидроксид аммония** | NH4OH ↔ NH4+ + OH- | 1,77∙10–5 |
| **Гидроксид свинца** | Pb(OH)2 ↔ PbOH+ + OH-PbOH+ ↔ Pb2+ + OH- | 9,6∙10–43,0∙10–8 |
| **Гидроксид цинка** | Zn(OH)2 ↔ ZnOH+ + OH-ZnOH+ ↔ Zn2+ + OH- | 5,0∙10–51,5∙10–9 |

1. **Произведение растворимости солей и гидроксидов при 25°С**



|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **анион****катион** | **OH−** | **NO3−** | **F−** | **Cl−** | **Br−** | **I−** | **S2−** | **SO32−** | **SO42−** | **CO32−** | **SiO32−** | **PO43−** | **CH3COO−** |
| **H+** |  | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Н | Р | Р |
| **NH4+** | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | − | Р | Р |
| **K+** | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| **Na+** | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| **Ag+** | − | Р | Р | Н | Н | Н | Н | Н | М | Н | − | Н | М |
| **Ba2+** | Р | Р | М | Р | Р | Р | Р | Н | Н | Н | Н | Н | Р |
| **Ca2+** | М | Р | Н | Р | Р | Р | М | Н | М | Н | Н | Н | Р |
| **Mg2+** | Н | Р | М | Р | Р | Р | М | Н | Р | Н | Н | Н | Р |
| **Zn2+** | Н | Р | М | Р | Р | Р | Н | Н | Р | Н | − | Н | Р |
| **Cu2+** | Н | Р | Р | Р | Р | − | Н | Н | Р | − | − | Н | Р |
| **Co2+** | Н | Р | Н | Р | Р | Р | Н | Н | Р | Н | − | Н | Р |
| **Hg2+** | − | Р | − | Р | М | Н | Н | − | Р | − | − | Н | Р |
| **Pb2+** | Н | Р | Н | М | М | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Р |
| **Fe2+** | Н | Р | М | Р | Р | Р | Н | Н | Р | Н | Н | Н | Р |
| **Fe3+** | Н | Р | Н | Р | Р | − | − | − | Р | − | − | Н | Р |
| **Al3+** | Н | Р | М | Р | Р | Р | − | − | Р | − | − | Н | М |
| **Cr3+** | Н | Р | М | Р | Р | Р | − | − | Р | − | − | Н | Р |
| **Sn2+** | Н | Р | Н | Р | Р | М | Н | − | Р | − | − | Н | Р |
| **Mn2+** | Н | Р | Н | Р | Р | Н | Н | Н | Р | Н | Н | Н | Р |

1. **Растворимость солей, кислот и оснований в воде**

Р – растворимо

М-малорастворимо (<0,1 М)

Н- нерастворимо (< 10−4 М) −

- не существует или разлагается водой

|  |
| --- |
| http://chemistry.ru/course/content/chapter6/section/paragraph4/images/image6.5.jpg1 |
| pH различных веществ и систем  |