МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний заклад
«ЛУГАНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії та технологій медичної діагностики та лікування

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. ЗБІРНИК ЗАДАЧ

Навчальний посібник

2022

УДК 544(075.8)
Ф48

Рецензенти:

Галстян А. Г. – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри промислової фармації Київського національного університету технологій та дизайну;

Андреєв П. Ю. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри олімпійського і професійного спорту Державного закладу «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка».

Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навчальний посібник для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 014.06 Середня освіта. Хімія, 102 Хімія, 101 Екологія / укл. : Потапенко Е. В., Бєлкіна С. Д., Ісаєнко І. П. Старобільськ : Вид-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2022. 122 с.

Навчальний посібник містить узагальнений матеріал робочих програм з освітніх компонентів «Фізична хімія» та «Колоїдна хімія» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 014.06 Середня освіта. Хімія, 102 Хімія, 101 Екологія; додатки до лекційного матеріалу, необхідні для розв'язання задач; приклади розв'язування задач; збірник задач; приклади варіантів контрольних завдань; перелік основних рівнянь та окремі довідкові матеріали, які стануть корисними під час розв'язання задач.

УДК 544(075.8)

Рекомендовано до друку вченою радою Державного закладу «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка» (протокол № 7 від 28 лютого 2022 р.)

© Потапенко Е. В., Бєлкіна С. Д., Ісаєнко І. П., 2022
© ДЗ „ЛНУ імені Тараса Шевченка", 2022

ПЕРЕДМОВА

Основна задача посібника полягає у розкритті особливостей структури освітньої компоненти. З цією метою на початку кожної теми надаються витяги з робочих програм освітніх компонентів «Фізична хімія» та «Колоїдна хімія» у формі основних положень з посиланнями на рекомендовану літературу. Як основний підручник для засвоєння теоретичного матеріалу може бути рекомендованим [1]. Підручник містить всі розділи, передбачені робочою програмою:

хімічна термодинаміка
фазові рівноваги і розчини
електрохімія
хімічна кінетика
поверхневі явища
методи одержання, очистки дисперсних систем та їх властивості
стійкість та коагуляція дисперсних систем.
властивості окремих систем.

Для засвоєння теоретичного матеріалу можно користуватися і іншою літературою, яку наведено на сторінці 121.

В кінці кожного розділу [1] надано контрольні питання і задачі для самоконтролю. Для кращого засвоєння матеріалу слід відповісти на них. Перелік питань надається після витягу з робочої програми. Цілі і задачі практичних занять з кожної теми сформульовані. Надаються також доповнення і поглиблення лекційного матеріалу, корисні для розв'язання задач. Їх слід уважно прочитати і зважати на них при розв'язанні задач.

Рішення задач є важливим етапом у засвоєнні матерілу. Задачі слід розв'язувати не в загальному вигляді, а доводити до числового результату. Слід звертати увагу на розмірності величин, які використовуються у розрахунках. У випадках коли в умовах задачі не наводяться вихідні дані, необхідні для виконання розрахунків (термохімічні чи електрохвмвчнв параметри, властивості розчинів і таке інше) необхідно звернутися до довідника [13] або інших довідників. Можна користуватися і списком основних рівнянь і формул, який надається як довідковий матеріал (Додаток 1). Однак не слід розглядати цей список як можливість вирішення задач шляхом механічної підстановки у формули числових значень. Основне призначення списку рівнянь – бути довідником і допомагати зрозуміти фізичний сенс висловлених функціональних залежностей та параметри їх використань. Решта додатків у цьому посібнику містять корисні для практичного використання відомості.

Завершальним етапом опанування теми є виконання контрольної роботи. На зразок з кожної теми дається один із варіантів контрольної роботи.

Участь в аудиторній роботі полягає у відповідях на питання з теми заняття, розв'язання задач, надбанні досвіду роботи з довідниками, самостійного розв'язання задач.

Посібник призначений для здобувачів, які навчаються за спеціальностями «014.06 Середня освіта. Хімія», «102 Хімія», «101 Екологія» і може бути використаний як для денної так і для заочної (дистанційної) форми навчання.

ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В КУРСІ ФІЗИЧНОЇ І КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

A	—	вільна енергія Гельмгольца, Дж; абсолютна адсорбція, моль/кг, моль/м^2; константа Гамакера, Дж;
a	—	активність, моль/л; визначальний розмір, м;
B	—	коефіцієнт тертя, н·с/м;
C		теплоємність;
c	—	концентрація, моль/л, г/л; моль/м^3
D	—	дисперсність, м $^{-1}$; оптична густина; коефіцієнт дифузії, м^2/с;
E	—	напруженість електричного поля, В/м; потенційний бар'єр, Дж;
E_A		енергія активації, Дж/моль;
F	—	сила, Н; число Фарадея, Кл/моль;
f	—	коефіцієнт розтікання, Дж/м^2;
G	—	вільна енергія Гіббса, Дж;
g	—	поверхнева активність, Дж·м/моль;
H	—	ентальпія, Дж; кривизна поверхні, м $^{-1}$
I	—	іонна сила, моль/л; сила струму, А;
K	—	константа рівноваги; константа адсорбційної рівноваги;
k		константа швидкості реакції;
$k_Б$	—	стала Больцмана, Дж/К;
M	—	відносна молекулярна маса;
N_A	—	число Авогадро, моль$^{-1}$;
P	—	напруга зсуву, Н/м^2;
p	—	тиск, Па;
Q	—	теплота, Дж;
q	—	поверхневий заряд, Кл;
R	—	універсальна газова стала, Дж/(моль·К); опір, Ом;
r	—	радіус, м; відстань, м
S	—	ентропія, Дж/к; константа седиментації, Сб;
s	—	площа поверхні, м^2;
T	—	температура, К;
t		час, с; число переносу;
t^0		температура шкали Цельсія;
U	—	енергія, Дж; різниця потенціалів, В;
u	—	лінійна швидкість, м/с; рухливість іонів, м^2·В$^{-1}$·с$^{-1}$;
V_M	—	молярний об'єм, м^3/моль;
v	—	об'ємна швидкість, м^3/с;
W		робота, Дж;
x	—	молярна частка компонента;
z	—	заряд іона;

Γ — гіббсовська адсорбція, моль/м^2;
γ — раціональний коефіцієнт активності, відносна деформація;
γ' — швидкість деформації, с $^{-1}$;
Δ — зміщення (зсув)за вибраним напрямом, м;
δ — товщина адсорбційного шару, м;
ε — відносна діелектрична проникність;
ε_0 — електрична стала, Ф/м;
ζ — електрокінетичний потенціал, (дзета-потенціал), В;
η — в'язкість, Па·с;
θ — крайовий кут змочування, час половинної коагуляції, с;
χ — питома електрична провідність, См/м; величина, зворотня товщина дифузної частини подвійного електричного шару, м $^{-1}$;
λ — еквівалентна електрична провідність, См·м^2/моль; товщина дифузної частини подвійного електричного шару, м;
μ — хімічний потенціал, Дж/моль;
ν — число частинок в одиниці об'єму;
ξ — хімічна змінна;
π — осмотичний тиск, Па; поверхневий тиск, Н/м^2;
ρ — щільність, кг/м^3;
σ — поверхневий натяг, Дж/м^2, Н/м;
τ — час, с; каламутність, м $^{-1}$;
φ — потенціал, В; об'ємна частка.

Тема 1: Перший закон термодинаміки і термохімія

Основні поняття хімічної термодинаміки. Термодинамічні процеси. Перший закон термодинаміки. Теплоємність. Теплові ефекти. Закон Гесса та наслідки, які з нього випливають. Залежність теплового ефекту від температури.

Теоретичні відомості містяться в [1, с.10 - 25], [2, с.60-83], [3, с.11 -29] та ін.
Контрольні питання:[1, с.55 – 56; №1 - 9],

Ціль і задачі

- навчитися користуватися поняттям «теплоємність» при виконанні теплових розрахунків;
- навчитися розраховувати теплові ефекти реакцій та інших фізико-хімічних процесів;
- навчитися кількісно оцінювати вплив температури на теплові ефекти реакцій

Доповнення

Доповнення 1

Ізобарно-ізотермічна робота розширення (p = const, T = const) може бути здійснена у тому випадку, якщо реакція супроводжується зміненням кількості моль газоподібних речовин.

Тоді

$$W_{p,T} = p(\nu_2 - \nu_1)$$

$$\nu_2 = \frac{\nu_2 RT}{p} \quad ; \quad \nu_1 = \frac{\nu_1 RT}{p}$$

$$W_{p,T} = (\nu_2 - \nu_1)RT = \Delta \nu RT$$

Доповнення 2

Теплоту гідратоутворення, тобто теплоту, яка виділяється внаслідок приєднання до безводної солі кристалізаційної води, обчислюють за інтегральними теплотами розчинення (надаються у довідкових таблицях) на підставі закону Гесса.

Теплоти агрегатних та поліморфних переходів обчислюють за теплотами утворення, навединими у довідкових таблицях.

Приклади розв'язання задач

1 Обчислити теплоту випаровування етанолу на підставі теплот утворення рідкого і газоподібного C_2H_5OH [13, табл. 44] при Т=298 К.

Розв'язання

$$C_2H_5OH_{(р)} \rightarrow C_2H_5OH_{(г)}$$

$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль - 276,98 - 234,80

Оскільки ентальпія утворення газоподібної речовини $\Delta H^\circ_{f,298(г)}$ складається з ентальпії утворення у стандартних умовах $\Delta H^\circ_{f,298\ (р)}$ та зміни ентальпії при випаровуванні $\Delta H^\circ_{вип}$, то

$$\Delta H^\circ_{вип} = \Delta H^\circ_{f,298(г)} - \Delta H^\circ_{f,298\ (р)} = -234,80 - (-276,98) = 42,18 \text{ кДж/моль}$$

2 Десять моль метану, узятих при 25° С і атмосферному тиску, ізобарно нагрівають до потрійного об'єму. Молярна теплоємність метану визначається рівнянням:

$$C_p = 17,34 + 77,7\cdot10^{-3}\cdot T \text{ Дж·\(моль·К)}$$

Обчисліть ΔH° цього процесу, вважаючи метан ідеальним газом.

Розв'язання

Оскільки в ізобарному процесі згідно з законом Гей-Люсака

$$V_2/V_1 = T_2/T_1, \text{ то } T_2 = T_1\cdot V_2/V_1,$$

так що

$$T_2 = 298\cdot3 = 819 \text{ К}$$

Теплота ізобарного процесу дорівнює ΔH°, тобто

$$Q_P = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 10\int_{298}^{819}\left(17,34 + 77,7\cdot10^{-3}T\right)dT =$$

$$= 10[17,34\cdot(819 - 298) + 77,7\cdot10^{-3}(819^2/2 - 298^2/2)] = 316431,4 \text{ Дж}.$$

3 Розрахувати ізобарно-ізотермічну роботу розширення при Т = 298 К для наступних процесів:

$$H_2O_{(р)} \rightarrow H_2O_{(г)} \quad (1)$$
$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)} \quad (2)$$
$$SO_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} \leftrightarrow SO_{3(г)} \quad (3)$$
$$CaCO_{3(кр)} \leftrightarrow CaO_{(кр)} + CO_{2\,(г)} \quad (4)$$

Розв'язання

Ізобарно-ізотермічну роботу розширення розраховуємо за формулою:

$$W_{p,T} = \left(\nu_{кінц} - \nu_{вих}\right)RT = \Delta\nu RT \ .$$

Розраховуємо змінення кількості моль газів $\Delta\nu$ у кожному з процесів:

$$\Delta\nu(1) = 1 - 0 = 1$$
$$\Delta\nu(2) = 2 - 4 = -2$$
$$\Delta\nu(3) = 1 - 1{,}5 = -0{,}5$$
$$\Delta\nu\ (4) = 1 - 0 = 1$$

Отже, відповідно робота ізобарно-ізотермічного розширення для розглянутих процесів:

$$W_{p,T}(1) = 1 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = 2477{,}57 \text{ Дж};$$
$$W_{p,T}(2) = -2 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = -4955{,}14 \text{ Дж};$$
$$W_{p,T}(2) = -0{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = -1238{,}79 \text{ Дж};$$
$$W_{p,T}(4) = 1 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = 2477{,}57 \text{ Дж}.$$

4 Для кількісного визначення глюкози використовують ферментативну реакцію (фермент F діє подібно каталізатору і не витрачається в реакції):

$$C_6H_{12}O_{6(кр)} \xrightarrow{F} 2C_2H_5OH_{(р)} + 2CO_{2(г)}$$

Розрахувати тепловий ефект цієї реакції за стандартних умов.

Розв'язання

Можна порекомендувати наступний порядок розв’язання задач з визначення харктеристик хімічних реакцій. Записують рівняння реакції (у дужках

вказують агрегатний стан). Під кожним хімічним символом записують стехіометричний коефіцієнт ν_i. У наступному рядку теж під кожним хімічним символом записують величину $\Delta H^\circ_{f,}$ (чи іншу термодинамічну характеристику). Підсумовують добутки $\Sigma\,(\nu_i\ \Delta H^\circ_{f,i})_{кінц}$ для всіх кінцевих і всіх вихідних речовин $\Sigma\,(\nu_i\ \Delta H^\circ_{f,i})_{вих}$. Віднімають від суми ентальпій утворення кінцевих речовин сумму ентальпій утворення вихідних речовин і отримують тепловий ефект реакції..

Аналогічно поводяться з величинами C_p, $\overline{C_p}$ (якщо задача розв'язуються за середніми теплоємностями) чи з коефіцієнтами рівнянь $a + bT + cT^2$, або з величинами $S°_{298.}$

$$C_6H_{12}O_{6(кр)} \xrightarrow{F} 2C_2H_5OH_{(р)} + 2CO_{2(г)}$$

Стех. коеф-ти	1	2	2
$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	- 1274,00	- 276,98	-393,51

Тепловий ефект реакції, тобто зміна ентальпії ΔH°_{298} за одним із наслідків із закону Гесса:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma(\nu_i \Delta H^\circ_{f,i})_{кінц} - (\Sigma\,\nu_i \Delta H^\circ_{f,i})_{вих} = 2(-393,51) + 2(-276,98) - -1(-1274,00) = -66,98\ кДж.$$

Доцільно для вихідних речовин стехіометричні коефіцієнти записувати з негативним знаком. Це дозволяє для розрахунку змін термодинамічних величин використовувати прості і загальні формули:

$$\Delta Y = \Sigma\,\nu_i\ Y_i,$$

де ΔY – зміна будь-якої термодинамічної характеристики.

Для розглянутого прикладу розрахунок матиме вигляд:

$$C_6H_{12}O_6\text{-}\alpha_{(кр)} \xrightarrow{F} 2C_2H_5OH_{(р)} + 2CO_{2(г)}$$

Стех. коеф-ти	-1	2	2
$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	-1274,00	- 276,98	-393,51

$$\Delta H^\circ_{298} = (-1)(-1274,00) + 2(-276,98) + 2(-393,51) = -66,98\ кДж.$$

5 Визначте тепловий ефект реакції крекінгу метану за температури 1000К:
а) скориставшись теплоємностями $C^{\circ}_{p,298}$;
б) скориставшись середніми для вказаного інтервалу температур теплоємностями $\bar{C}_P$,(298-T)

Розв'язання

	$CH_{4(г)}$	↔	$C_{(графіт)}$	+	$2H_2$
Стех. коеф-ти	-1		1		2
$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	-74,85		0		0
$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	35,71		8,54		28,83
$\bar{C}_P$,(298-1000) Дж/(моль·К)	54,52		17,09		29,57

$\Delta H^{\circ}_{298} = -(-74,85) = 74,85$ кДж
$\Delta C^{\circ}_{p,298} = -1\cdot 35,71 + 1\cdot 8,54 + 2\cdot 28,83 = 30,49$ Дж·К$^{-1}$
$\Delta \bar{C}_P$,(298-1000) $= -\bar{C}_P$,(CH4) $+ \bar{C}_P$,(графіт) $+2\bar{C}_P$ (H2) $= 21,61$ Дж·К$^{-1}$

За рівнінням Кірхгофа:

$$\Delta H^0_{1000} = \Delta H^0_{298} + \Delta C^0_{p,298}(1000 - 298) = 74,85\cdot 10^3 + 30,49(1000\text{-}298) = 96,465 \text{ кДж.}$$

Для точного розрахунку слід скористатися середніми для указаного інтервалу температур теплоємностями:

$$\Delta H^{o}_{1000} = \Delta H^{o}_{298} + \Delta \bar{C}_P \text{ ,298-1000}\,(1000\text{-}298) = 74850 + 21,61(1000\text{-}298) = 90,020 \text{ кДж.}$$

Задачі

1 Обчисліть кількість теплоти, потрібної для нагріву повітря у приміщенні загальним об'ємом 1200 м^3 від 20° С до 25° С. Вважайте повітря ідеальним двохатомним газом, а тиск за вихідної температури нормальним. Визначте ΔH і ΔU для процесу нагрівання повітря.

2 Плаття намокло, увібравши 1 кг води, а холодний вітер висушив його. Скільки тепла втрачено? Питома теплота випаровування води дорівнює 2260 кДж/кг. Скільки глюкози необхідно спожити для компенсації цієї втрати, якщо за умови повного окиснення глюкози виділяється 2800 кДж/моль.

3 Організм людини здатний виділяти у середньому 10^4 кДж тепла за день завдяки метаболічним процесам. Основний механізм втрати цієї енергії – випаровування води. Яку масу води повинен щодня випаровувати організм для підтримки постійної температури? Питома теплота випаровування води дорівнює 2260 Дж/г. На скільки градусів підвищилась би температура тіла, якби організм людини був ізольованою системою. Припустіть, що середня маса людини 60 кг, а теплоємність дорівнює теплоємності рідкої води: 4,18Дж/(г·К).

4 Визначте тепловий ефект реакції перетворення лимонної кислоти на яблучну

$$2\ C_6H_8O_{7(кр)} + H_2O_{(р)} \leftrightarrow 3\ C_4H_6O_{5кр)},$$

якщо теплоти згоряння лимонної та яблучної кислоти відповідно -1987,4 та -1339,3 кДж/моль.

5 Стандартна ентальпия утворення α-аланіну ($C_3H_7NO_2$) дорівнює – 635,75 кДж/моль. Розрахуйте теплоту згоряння α-аланіну за Т = 298 К та

а) p = const;

б) V= const.

6 Визначить калорійність харчового 450 г продукту, який містить 50% води, 30 % білків, 15% жирів та 5% вуглеводів. Калорійність у кДж /г наведено:

білки	17,1
вуглеводи	17,1
жири	38,0

За який проміжок часу буде витрачена ця енергія, якщо для виконання м'язової роботи: на сидіння витрачається 6 кДж/хв, на стояння – 10 кДж/хв, на ходьбу – 16 кДж/хв, на біг –40 кДж/хв?

7 При розчиненні 10 г солі NH_4Cl у 233 г води температура знизилась на 2,8° С. Визначити теплоту розчинення солі, якщо теплоємність розчину складає 4,18 Дж /(г·К)

8 Розрахуйте теплоту гідролізу сахарози:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

на підставі даних про теплоти згоряння:

Речовина	α–глюкоза	β-фруктоза	сахароза
$\Delta H^{\circ}_{зг,298}$, кДж/моль	-2802	-2810	-5644

9 Розрахуйте теплоту згоряння етанолу $\Delta H^{\circ}_{зг,298}$, на підставі того, що при згорянні 4,6 г етанолу в стандартних умовах виділилось 137 кДж теплоти.

10 Розрахуйте теплоту згоряння метану $\Delta H^{\circ}_{зг,298}$ (кДж/моль), якщо при спалюванні 1м^3 (н. у.) метану виділяється 39800 кДж тепла.

11 Визначте теплоту гіратоутворення $SrCl_2$, якщо теплота розчинення $SrCl_2$ і $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ складають -47,6 та +30,9 кДж/моль відповідно

12 Для визначення вмісту формальдегіду використовують реакцію:

$$CH_2O_{(г)} = J_{2(кр)} + H_2O_{(р)} = HCOOH_{(р)} + HJ_{(г)}.$$

За даними таблиць стандартних термодинамічних величин визначте тепловий ефект реакції, яка відбівається за температури 323 К, вважаючи, що теплоємності в інтервалі температур 298 – 323 К не залежать від температури.

13 Визначить молярну теплоту випаровування води на підставі реакції

$$H_2O_{(р)} \rightarrow H_2O_{(г)}$$

при t =125° С, вважаючи теплоємність рідкої води і пари незалежною від температури. Питома теплота випаровування води дорівнює 2260 Дж/г. Відомості про теплоємності рідкої води та пари в [13].

14 Скільки тростяного цукру (г) необхідно окиснити, щоб одержати кількість теплоти (у Дж), яка дорівнює кількості роботи (Дж), яку витрачає людина масою 70 кг при підйомі на гору висотою 2 км? Експериментально встановлено, що організм людина (тварини) здатний перетворити у корисну роботу близько 25% енергії, яка виділяється при засвоєнні їжі.

15 Скориставшись даними наведеної нижче таблиці, розрахуйте етальпії наступних реакцій α-інверсії за стандартних умов:

α,β-D-маноза → α,β-D-фруктоза (1)

α-лактоза → β-мальтоза (2)

Реакція	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль
α,β-D –глюкоза → α,β-D-маноза	9,3
α,β-D –глюкоза → α,β-D-фруктоза	9,3
α –мальтоза → β-мальтоза	-0,5
α –лактоза → α –мальтоза	-5,9

16 Розрахуйте змінення внутрішньої енергії в реакції утворення сечовини $CO(NH_2)_2$ із простих речовин, якщо відомо, що стандартна ентальпія утворення сечовини $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, = -333,51 кДж/моль.

17 Розрахуйте кількість теплоти, яка виділиться при вибуху 16,8 дм^3 суміші $2H_2 + O_2$ (гемучій газ) за нормальних умов.

18 Стандартна ентальпія утворення метиламіну при 25° С дорівнює -23,0 кДж/моль. Розрахуйте стандартну ентальпію утворення метиламіну $\Delta H^{\circ}_{f,448}$, якщо відомі теплоємності:

Речовина	$C_{(графіт)}$	$H_{2(г)}$	$N_{2(г)}$	$CH_5N_{(г)}$
$C_{p,298}$, Дж/(·моль·К)	8,53	28,82	29,13	53,10

19 Стандартна ентальпія утворення формальдегіду при 25° С дорівнює -108,6 кДж/моль. Розрахуйте стандартна ентальпію утворення формальдегіду $\Delta H^{\circ}_{f,418}$, якщо відомі теплоємності:

Речовина	$C_{(графіт)}$	$H_{2(г)}$	$O_{2(г)}$	$CH_2O_{г)}$
$C_{p,298}$, Дж/(·моль·К)	8,53	28,82	29,36	35,40

Варіант контрольної роботи з теми: Перший закон термодинаміки і термохімія

1 Запишіть рівняння хімічних реакцій, теплові ефекти яких є теплотою утворення та теплотою згоряння сечовини H_2NCONH_2.
2 Запишіть формулу, яка показує, в якому співвідношенні знаходяться ентальпія та внутрішня енергія термодинамічної системи.
3 Як розраховується зміна теплоємності при хімічній реакції? Як може змінюватися теплоємність під час реакції?

4 Розрахуйте тепловий ефект (кДж/моль) реакції одержання оцтової кислоти:

$$2CO + 2H_2 = CH_3COOH_{(г)}$$

при Т = 500К та Р = $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, використовуючи довідкові дані.

Тема 2: Другий закон термодинаміки і хімічні рівноваги (6 год.)

Другий закон термодинаміки для оборотних і необоротних процесів та його застосування. Ентропія Термодинамічні потенціали. Вільна енергія Гіббса. Хімічний потенціал. Термодинамічна активність. Хімічні рівноваги. Рівняння ізотерми хімічної реакції і напрям хімічної реакції. Стандартна енергія Гіббса реакції. Константа рівноваги і розрахунок складу рівноважної реакційної суміші. Залежність хімічної рівноваги від температури. Принцип зміщення рівноваги. Реакції в живих системах. Термодинаміка біохімічних реакцій. Тандемні реакції.

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 25 - 56], [2, с.83-130], [3, с. 30 - 53], [9, с. 223-233] та ін

Контрольні питання: [1, с.55 – 56; №10 - 21]

Ціль і задачі

- зрозуміти важливість поняття «ентропія», навчитися розраховувати її зміну у різних фізико-хімічних процесах і використовувати для визначення напряму самочинних процесів;
- освоїти розрахунки вільної енергії Гіббса та навчитися використовувати її для розрахунку хімічних рівноваг;
- навчитися розрахунку складу рівноважної суміші;
- навчитися оцінювати вплив різних зовнішніх причин на рівновагу хімічних реакцій.

Доповнення

Доповнення 1

Зміна ентропії не залежить від термодинамічної оборотності (чи необоротності) процесу. Пояснюється це тим, що ентропія є функцією стану. Для розрахунку ΔS в необоротному процесі його уявно слід розділити на оборотні

стадії і використати формули для оборотних процесів. Після чого підсумувати ΔS окремих стадій. А нерівність $dS \geq \frac{\partial Q}{T}$ вказує на те що $Q_{обор} > Q_{необор}$

Доповнення 2

Теплові ефекти хімічних реакцій – це теплоти цілком необоротних процесів (без здійснення роботи) $\Delta H = Q_{необор}$. З цієї причини визначити зміну ентропії хімічної реакції неможливо за величиною теплового ефекту ΔH: $\Delta S > \Delta H/T$. Тільки агрегатні переходи (плавлення, випаровування, сублімація) та перетворення кристалічних модифікацій при температурах переходу здійснюються практично оборотно. У таких умовах:

$$\Delta S_{ф.п} = \Delta H_{ф.п.}/T_{ф.п.},$$

Доповнення 3

Основний висновок другого закону термодинаміки щодо хімічних реакцій полягає в тому, що навіть при цілком оборотному перебігу реакції тільки частина зміни енергії реакції може бути перетворена на роботу. В цьому випадку робота виявляється максимальною. За сталих T і p корисна робота здійснюється за рахунок зменшення вільної енергії Гіббса; максимальна корисна робота в ізобарно-ізотермічних процесах дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса. Неперетворене у роботу тепло (TΔS) передається від нагрітих частин системи до холодних (ΔS – зміна ентропії внаслідок хімічної реакції). Величину TΔS можна вважати зв'язаною енергією.

Доповнення 4

Найбільш загальним методом розрахунку зміни вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу) є його розрахунок за допомогою термодинамічних величин ΔH і ΔS за рівнянням $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Для з'ясування можливості здійснення процесу і для висновку про економічну доцільність його технічного використання необхідно визначити ступень перетворення вихідних речовин на кінцеві. Для цього потрібно знати константу рівноваги реакції. Зв'язок між ΔG^0 з константою рівноваги висловлюється рівнянням: $\Delta G^0_{т,р} = - RT\ln K^0$.

Про здатність до здійснення даною реакції роблять висновок на підставі величини ΔG^0:

а) якщо $\Delta G^0 << 0$, тобто має велике негативне значення, то константа рівноваги велика, реакція принципово можлива і перебігає практично до кінця;

б) якщо $\Delta G^0 >> 0$ вихід продуктів настільки незначний, що процес технологічно не можна реалізувати;

в) якщо величина ΔG^0 незначно відхиляється від нуля у будь-який бік, реакція може бути здійснена і існує практична можливість управляти ходом процесу. Змінюючи умови реакції (температуру, тиск) можна домогтися бажаного співвідношення речовин при рівновазі.

Слід пам'ятати, що термодинамічний метод дослідження не враховує швидкість перебігу процесу, і з цієї причини знак і величина ΔG^0 вказують лише на принципову можливість його здійснення.

Наприклад, внаслідок реакції

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_{3(г)};$$
$$\Delta G^0_{298} = -91{,}88 \text{ кДж}; \quad K^0_{298} = 1{,}27 \cdot 10^{16}$$

можна було б розраховувати високий вихід продукту, але реакція між азотом і воднем перебігає при Т = 298 К настільки повільно, що практично не відчувається. Її здійснюють у присутності каталізатора при Т = 700 ÷ 900 К і $\tilde{p}$ = 300 ÷ 1000. Каталізатор не впливає на вихід продуктів, але прискорює досягнення рівноваги.

Доповнення 5

Слід мати на увазі таке. Зміна вільної енергії Гіббса ΔG^0 і константа рівноваги реакції K^0 розраховуються для визначеної форми запису реакції (дивись попередній додаток). Для зворотної реакції: $2NH_{3(г)} \leftrightarrow N_2 + 3H_2$ вони будуть складати ($-\Delta G^0_{298}$) та $1 / K^0_{298}$. При розрахунку на один моль кінцевого продукту: $1/2N_2 + 3/2H_2 \leftrightarrow NH_{3(г)}$ будемо мати зміну вільної енергії Гіббса $\Delta G^0_{298}/2$, а константа рівноваги дорівнюватиме $\sqrt{K^0_{298}}$.

Доповнення 6

Залежність константи рівноваги від температури висловлюється рівнянням

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + const.$$

Константа інтегрування теоретично не може бути визначена на підставі першого чи другого закону термодинаміки, але може бути визначена, якщо відома величина константи рівноваги, знайдена дослідним шляхом принаймні для однієї температури.

Доповнення 7

Склад рівноважної суміші визначають безпосередньо у моль (x), або через ступінь перебігу реакції (хімічну змінну) ξ, або через ступінь дисоціації (α). Розглянемо способи визначення рівноважного складу газової суміші на прикладі реакції гідрування етилену, яка наведена на сторінці 19. Оскільки в процесі реакції кількість моль газів змінюється, для визначення константи рівноваги необхідно розраховувати загальну кількість моль речовин у стані рівноваги : Σn_i. Для визначення молярної частки кожного газу у суміші слід кількість моль цього газу поділити на загальну суму моль речовин у стані рівноваги. Для переходу до молярних відсотків молярну частку слід помножити на 100.

Для наведеної реакції за температури T =1000 K і атмосферного тиску p =1,013·10^5 Па, (тобто відносний безрозмірний тиск $\tilde{p} = p/p^o = 1$) константа рівноваги $K^0_{1000} = 4$.

Термодинамічна константа рівноваги реакції, це є відношення добутку рівноважних активностей продуктів реакції до рівноважних активностей вихідних речовин. При невисоких тисках $a_i = \tilde{p}_i = p_i/p^o$.

Для реакції що розглядається термодинамічна константа рівноваги:

$$K^0 \equiv K_{\tilde{p}} = \frac{\tilde{p}_{C_2H6}}{\tilde{p}_{C_2H_4}\ \tilde{p}_{H_2}}\,.$$

При розрахунку через кількість моль вона має вигляд:

$$K^0 = \frac{x(n_{0A} + n_{0B} - x)}{(n_{0A} - x)(n_{0B} - x)}$$

Прийнявши $n_{0,A} = n_{0,B} = 1$ і підставивши $K^0_{1000} = 4$, отримаємо рівняння $5x^2 - 10x + 4 = 0$. Рішення його має два корені: $x_1 = 1{,}447$; $x_2 = 0{,}553$. Оскільки $x_1 > 1$, він не має фізичного сенсу через те, що у вихідному стані $n_{0,A} = n_{0,B} = 1$, приймаємо, що кількість моль етану у рівноважній суміші x = 0,553, а відсотковий вміст

$$X_{C_2H_6} = \frac{x}{n_{0A} + n_{0B} - x} \cdot 100 = \frac{x}{2 - x} \cdot 100 = \frac{0{,}553}{1{,}447} = 38\% \quad \text{(моль)}$$

Ступінь перебігу реакції це відношення кількості речовини, яка прореагувала до встановлення рівноваги до стехіометричного коефіцієнту $\xi = \Delta n_i/\nu_i$

Реакція	C_2H_4 +	H_2 =	C_2H_6
кількість речовини у вихідн. стані $n_{0,i}$, моль	$n_{0,A}$	$n_{0,B}$	0
Розрахунок через кількість моль			
кількість речовини у рівнов. стані n_i, моль	$n_{0,A} - x$	$n_{0,B} - x$	x
Загальна кількість речовини у стані рівноваги: $\Sigma n_i = n_{0,A} + n_{0,B} - x$			
рівноважні парціальні тиски, $\tilde{p}_i$	$\frac{n_{0,A} - x}{n_{0,A} + n_{0,b} - x}\tilde{P}$	$\frac{n_{0,B} - x}{n_{0,A} + n_{0,b} - x}\tilde{P}$	$\frac{x}{n_{0,A} + n_{0,b} - x}\tilde{P}$
Розрахунок через ступінь перетворення			
кількість речовини у вихідн. стані $n_{0,i}$, моль	1	1	0
кількість речовини у рівнов. стані n_i, моль	$1 - \xi$	$1 - \xi$	ξ
Загальна кількість речовини у стані рівноваги: $\Sigma n_i = 2 - \xi$			
рівноважні парціальні тиски, $\tilde{p}_i$	$\frac{1-\xi}{2-\xi}\tilde{P}$	$\frac{1-\xi}{2-\xi}\tilde{P}$	$\frac{\xi}{2-\xi}\tilde{P}$
Розрахунок через ступінь дисоціації			
кількість речовини у вихідн. стані $n_{0,i}$, моль	0	0	1
кількість речовини у рівнов. стані n_i, моль	α	α	$1 - \alpha$
Загальна кількість моль у стані рівноваги: $\Sigma n_i = 1 + \alpha$			
рівноважні парціальні тиски, $\tilde{p}_i$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}\tilde{P}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}\tilde{P}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\tilde{P}$

Звідки зміна кількості прореагованої речовини Δn_i визначається так: $\Delta n_i = \nu_i \cdot \xi$, а кількість непрореагованої речовини $n_i = n_0 - \nu_i \cdot \xi$. У нашому випадку коли $n_0(C_2H_4) = n_0H_2 = 1$ моль, а $n_0(C_2H_6) = 0$ моль, маємо те, що наведено у таблиці.

При розрахунку через ступінь перебігу реакції вираз для константи рівноваги має такий вигляд:

$$K^0 = \frac{\beta(2-\xi)}{(1-\xi)^2 \tilde{p}}.$$

Звідки $\xi = 0{,}7$, а молярна частка етану у рівноважній суміші

$$X_{C_2H_6} == \frac{\xi}{2-\xi} \cdot 100 = \frac{0{,}553}{1{,}447} = 38\%$$

Якщо рівноважний склад визначати через ступінь дисоціації етану, то у вихідному стані слід вважати у наявності тільки один моль етану. Константа рівноваги після підстановки $\tilde{p}_i$ у загальну формулу для K^0 матиме вираз:

$$K^0 = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 \tilde{p}} \quad .$$

Звідки $\alpha = 0{,}447$, а молярна частка етану у рівноважній суміші

$$X_{C_2H_6} = \frac{1-\alpha}{1+\varepsilon} \cdot 100 = \frac{0{,}553}{1{,}447} = 38\% \quad .$$

Таким чином, якщо вираз для константи рівноваги складено вірно, то будь-який спосіб рішення приведе до одного і того ж результату.

При технічному здійсненні процесів підбирають такі співвідношення вихідних речовин, щоб досягти найбільш повного перетворенні більш коштовної речовини. Для цього реакцію ведуть у надлишку дешевої речовини і вихід розраховують за найбільш коштовною речовиною. Ступінь перетворення визначають діленням кількості моль цієї речовини, які прореагували, на вихідну кількість моль. Якщо у вихідному стані кількість моль відповідає стехіометрічному рівнянню, то ступінь перетворенні дорівнює ступеню перебігу реакції (хімічній змінний).

Доповнення 8

Найбільш важливою термодинамічною величиною, яка характеризує реакції в живому організмі є зміна вільної енергії Гіббса, тому, що знак цієї величини вказує, чи є реакція за заданої температури та тиску самочинною, чи ні. Зазвичай табулюються спостережені енергії Гіббса (ізобарні потенціали) $\Delta G^0_{298,спост}$ гідролізу фосфоестерів для реакцій, коли 1 моль естеру з концентрацією 1 моль /дм^3 гідролізується, утворюючи вказані у таблиці продукти з концентрацією 1 моль /дм^3, а реакція перебігає при 25° С, pH 7, pMg 4, де pMg 4 = - lg [Mg^{2+}]. Комбінуванням табульованих величин $\Delta G^0_{298,спост}$ можна отримати зміну енергії Гіббса для будь-якої реакції переносу фосфатної групи.

Наприклад, для реакцій:

(а) креатинфосфат + H_2O = креатин + Ф; $\Delta G^0_{298,спост}$ = - 43,5 кДж /моль;
(б) АТФ + H_2O = АДФ +Ф; $\Delta G^0_{298,спост}$ = - 39,75 кДж /моль.

Визначити константу рівноваги реакції

(в) креатинфосфат + АДФ = креатин + АТФ.

Оскільки реакція (в) може бути отримана відніманням реакції (б) від реакції (а), то для реакції (в) $\Delta G^0_{298,спост}$ = - 43,5 – (-39,75) = 3,75 кДж /моль;

Доповнення 9

Для оцінки впливу температури на стандартну вільну енергію Гіббса хімічної реакції слід рівняння Гіббса – Гельмгольця

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$$

пристосувати до стандартних умов перебігу реакції і вирішити його. Для цього його приводять до вигляду, зручного для інтегрування. Розділивши обидві частини рівняння на T^2 і зібравши в одній частині всі члени з ΔG матимемо:

$$\frac{T(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T})_p - \Delta G^0}{T^2} = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$$

Таке перетворення дає можливість розглядати ліву частину як похідну від дробу $(\frac{\Delta G^0}{T})$, тобто

$$\frac{\partial}{\partial T_p}\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2}.$$

Вважаючи ΔH^0 незалежної від температури, що припустимо для невеликого інтервалу температур, отримаємо після інтегрування для інтервалу температур від 298 К до Т:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} = -\frac{\Delta H^0 (T - 298)}{T \cdot 298}.$$

Звідки

$$\Delta G_T^0 = \frac{\Delta G_{298}^0}{298} \cdot T - \frac{\Delta H^0 (T - 298)}{T \cdot 298}.$$

Задачі

1 Знайти змінення ентропії етанолу при плавленні та кипінні: $T_{пл}$ = 159 К, $T_{кип}$ = 351 К. Молярна теплота плавлення $\Delta H_{пл}$ = 4812 Дж /моль, а молярна теплота випаровування $\Delta H_{вип}$ = 39331 Дж /моль. Нормальною чи асоційованою рідиною є етанол?

2 Визначить змінення ентропії 254 г KJ в результаті нагрівання його від Т = 298 К до Т = 800 К за середньою теплоємністю.

3 Розрахуйте зміну ентропії при 25° С для реакції

$$н\text{-}C_6H_{14(г)} = C_6H_{6(г)} + 4H_{2(г)}$$

4 Метиловий естер метоксіоцтової кислоти (напівпродукт виробництва вітаміну B_6) одержують за реакцією

$$CH_3OCH_2COOH + CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_2COOCH_3 + H_2O.$$

Обчисліть константу рівноваги K_c реакції, якщо із 1 моль кислоти і 1 моль спирту до моменту досягнення рівноваги утворюється 0,562 моль естеру.

Скільки моль естеру буде міститися у рівноважній суміші, якщо у вихідній системі змішано

а) 1 моль кислоти і 2 моль спирту;

б) по 1 моль кожного із реагентів.

5 Для реакції

$$H_3PO_4 + \text{аденозин} \leftrightarrow \text{АМФ} + H_2O;\ \Delta G^o_{f,298} = 14{,}0 \text{ кДж /моль}.$$

У якому напряму реакція перебігає самочинно за стандартних умов? Чому дорівнює величина константи рівноваги реакції?

6 Визначити, чи здійснюється самочинно реакція гліколізу (ферментативного розкладу вуглеводнів) глюкози з утворенням яблучної кислоти за стандартних умов на підставі стандартної молярної енергії Гіббса утворення:

	$C_6H_{12}O_{6(р\text{-}чин)}$	$\leftrightarrow$	$2\ C_3H_6O_{3(р\text{-}чин)}$,
$\Delta G^o_{f,298}$, кДж /моль	-917,0		-539,0

7 Константа рівноваги реакції асоціації бензойної кислоти у розведених розчинах

$$2C_6H_5COOH = (C_6H_5COOH)_2$$

дорівнює K_c = 270 M^{-1} при 43,9° С. Визначте $\Delta G^o_т$ і поясніть фізичний сенс цієї величини.

8 Практична константа рівноваги K_p реакції

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

за деякої температури дорівнює 10 $кПа^{-1}$. У якому напрямі буде перебігати реакція, якщо гази змішати з такими парціальними тисками: етилен - 1 кПа; водень – 2 кПа; етан – 3 кПа?

9 Амілен і оцтова кислота реагують відповідно рівнянню

$$C_5H_{10} + CH_3COOH = CH_3COOC_5H_{11}.$$

Чому дорівнює величина K_c, якщо 0,00645 моль амілена і 0,001 моль оцтової кислоти, розчинені у 845 $см^3$ будь-якого інертного розчинника, утворюють в результаті реакції 0,000784 моль естеру?

10 В організмі людини окиснення етилового спирту відбувається у дві стадії. Перша - окиснення етилового спирту до оцтового альдегіду:

(1) $C_2H_5OH + ½O_2 \leftrightarrow CH_3CHO + H_2O$; ΔH^o_{298} (1) = -256 кДж /моль.

Друга стадія – окиснення оцтового альдегіду до оцтової кислоти:

(2) $CH_3CHO + ½O_2 \leftrightarrow CH_3COOH$; ΔH^o_{298} (2) = -237 кДж /моль

Користуючись законом Гесса, розрахуйте ΔH^o_{298} (3) реакції окиснення етанолу до оцтової кислоти:

(3) $C_2H_5OH + O_2 \leftrightarrow CH_3COOH + H_2O$.

Розрахуйте ΔG^o_{298}(3) для цієї реакції та проаналізуйте отримане значення. Оцтовий альдегід є вельми токсичною речовиною. Які висновки можна зробити щодо шкоди вживання алкоголю, якщо врахувати, що окиснення етилового спирту до оцтової кислоти відбувається у часі?

11 Розщеплювання фркутозо-1,6-дифосфата (ФДФ) на диоксиацетонфосфат (ДОФ) і гліцеральдегід-3-фосфат (ГАФ) входить у послідовність реакцій, котрі у багатьох живих організмах використовуються для отримання енергії. При 37° С і pH 7 величина ΔG^o для реакції ФДФ = ДОФ + ГАФ дорівнює 23,97 кДж /моль. Визначить $\Delta G_{спостережене}$ для цієї реакції, яка здійснюється в еритроцитах, якщо в цьому випадку [ФДФ] = 3 мкМ, [ДОФ] = 138 мкМ, і [ГАФ] = 18,5 мкМ.

12 При Т = 298 К стандартна ентальпія та енергія Гіббса згоряння сахарози дорівнюють -5645 кДж /моль та -5797 кДж /моль відповідно. Розрахуйте кількість корисної роботи, яку можна отримати, якщо температуру підвищити до температури крові людини?

13 Знайти константу рівноваги при 1000 К для реакції $CO + Cl_2 = COCl_2$ і визначити ступінь дисоціації за цієї температури і р = 101,3 кПа.

14 Для реакцій, які відбуваються за умов pH = 7, pMg = 4, Т = 298 К.

(1) Креатин фосфат + H_2O = креатин + Ф; $\Delta G^o_{298,\ спост.}$ = -43,52 кДж;

(2) АТФ + H_2O = АДФ + Ф; $\Delta G^o_{298,\ спост.}$ = -39, 76 кДж;

Визначте $К_{спост.}$ для реакції (3).

(3) Креатинфосфат + АДФ = Креатин + АТФ

15 Реакцію

L-глутаминова кислота + піровиноградна кислота =
= α-кетоглутарова кислота + L-аланін

прискорює фермент L-глутаматпіруватамінотрансфераза. При 300 К константа рівноваги для цієї реакції дорівнює 1,11. Чи буде самочинно відбуватися ця реакція (зліва направо), якщо концентрації речовин у вихідному стані в системі такі: [L-глутаминова кислота] = $3{,}0\cdot10^{-5}$ М, [піровиноградна кислота] = $3{,}3\cdot10^{-4}$ М, [α-кетоглутарова кислота] = $1{,}6\cdot10^{-2}$ М, [L-аланін] = $6{,}25\cdot10^{-3}$ М?

Варіант контрольної роботи з теми: Другий закон термодинаміки і хімічні рівноваги

1 Взаємодія H_2O з фумарат-йоном з утворенням аніону яблучної кислоти (L-малату)

$$\underset{\text{(фумарат)}}{C_4H_2O_4^{2-}} + H_2O \Leftrightarrow \underset{\text{(L-малат)}}{C_4H_2O_5^{2-}}$$

є ключовою стадією метаболізму у циклі трикарбонових кислот. Для цієї реакції ΔG^o_{298} = -3682Дж; ΔH^o_{298} = 14895Дж. Якою стане константа рівноваги K^o цієї реакції, якщо вона буде перебігати при t=37°C?

2 З метою утилізації гідроген броміду, що утворюється в процесі синтезу ряду лікарських препаратів, застосовується реакція каталітичного окиснення HBr

$$4\ HBr_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2\ Br_{(г)} + 2\ H_2O_{(г)}$$

Розрахуйте ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0, $K^0_т$ реакції за стандартних умов і при 500 К.

Тема 3: Властивості твердих тіл. Фазові переходи

Термодинамічне визначення усталеності агрегатного стану. Кристалічний та аморфний стан твердих тіл. Рідинний стан. Сили взаємодії меж молекулами атомами та іонами у рідинах Фазові рівноваги. Основні визначення Умови

рівноваги фаз. Правило фаз Гіббса. Фазові переходи в однокомпонентних системах. Діаграми стану однокомпонентних систем.

Теоретичні відомості містяться в [1, с.57 - 71], [2, с.153-164], [3, с.55 - 67]

Контрольні питання:[1, с.128 ; №1 -7],

Ціль і задачі

- закріпити основні поняття фазових рівноваг та різниці між різними агрегатними станами речовин, а також силами взаємодії між частинками;
- навчитися використовувати правило фаз Гіббса для аналізу стану гетерогенних систем;
- виконати розрахунки фазових перетворень в однокомпонентних системах із застосуванням рівняння Клапейрона – Клаузіуса;
- опанувати роботу з фазовими діаграмами однокомпонентних систем.

Доповнення

Доповнення 1

Теплоту випаровування (сублімації) можна визначати і на підставі рівняння Клапейрона – Клаузіуса у диференціальній формі:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{вип}}{RT^2}.$$

Звідки

$$\Delta H_{вип} = RT^2 \frac{d\ln p}{dT}.$$

Приклади розв'язання задач

1 Визначити число компонентів, фаз, та число ступенів свободи у рівноважній системі

$$NH_4HCO_{3(кр)} = NH_{3(газ)} + CO_{2(газ)} + H_2O_{(газ)}$$

при 110° С, якщо виходити

а) із суміші NH_3, CO_2 і H_2O, узятих у буд-яких співвідношеннях;

б) із чистого $NH_4HCO_{3(кр)}$.

Розв'язання

а) При довільному співвідношення NH_3, CO_2 і H_2O, існує тільки одне рівняння , яке зв'язує концентрації цих речовин (закон діяння мас). з цієї причини число компонентів К = 4 – 1 = 3. тобто система має властивості трикомпонентної.

б) Якщо система утворена шляхом розкладання $NH_4HCO_{3(кр).}$, то крім закону діяння мас, концентрації NH_3, CO_2 і H_2O пов'язані ще двома рівняннями:

$$c\ (NH_3) = c(CO_2);$$
$$c\ (NH_3) = c(H_2O)_{(газ)}.$$

В такому випадку К = 4 – 3 = 1, і система має властивості однокомпонентної.

Число фаз в системі дорівнює двом: тверда - $NH_4HCO_{3(кр}$ і газова – суміш NH_3, CO_2 і H_2O.

Число ступенів свободи:

а) С = К + 2- Ф = 3 + 2 - 2 = 3 (температура, тиск і концентрація одного із газів, які узяті у надлишку);

б) С = 1 + 2 – 2 = 1 (температура, причому кожній температурі відповідають певні тиски і концентрації кожного газу).

2 Змінення температури плавлення дифеніламіну $(C_6H_5)_2NH$ при зміненні тиску в точці плавлення ($T_{пл}$ =327 К) можна прийняти рівним $\frac{dT}{dp} = 2{,}66 \cdot 10^{-7}$ К/Па. Найти молярну теплоту плавлення дифеніламіну, якщо плавлення супроводжується збільшенням об'єму, рівним $\Delta V = 16{,}2 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

Розв'язання

За рівнянням Клапейрона – Клаузіуса

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{пл}\Delta V_{пл}}{\Delta H_{пл}}.$$

Звідки

$$\Delta H_{пл} = T_{пл}\Delta V_{пл}\frac{dp}{dT} = 327 \cdot 16{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot \left(2{,}665 \cdot 10^{-1}\right)^{-1} = 19{,}88 \text{ кДж/моль.}$$

3 Залежність тиску насиченої пари рідкої мурашиної кислоти має вигляд:

$$\lg p = 7{,}884 - 1860 / T.$$

Визначити теплоту випаровування мурашиної кислоти.

Розв'язання

Тиск насиченої пари над киплячою рідиною визначаємо за рівняння:

$$\Delta H_{вип} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

$$\Delta H_{вип} = RT^2 \frac{d \ln(2{,}3 \cdot 7{,}889 - 2{,}3 \cdot 1860 / T)}{dT} = RT^2 \left(\frac{2{,}3 \cdot 1860}{T^2}\right) =$$
$$= 8{,}314 \cdot 2{,}3 \cdot 1860 = 35567{,}3 \text{ Дж/моль}$$

Задачі

1 Для реакції

$$KCl + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4Cl,$$

яка перебігає у водній фазі, визначити число фаз (назвати їх), число компонентів та число ступенів свободи:

а) якщо в осаді містяться кристали KCl;

б) у ненасиченому розчині.

2 Визначте тиск насиченої пари пентанону-3, який використовують у синтезі вітамінів А і Е, при 357 К, якщо при 347 К тиск насиченої пари дорівнює 43,316 кПа, а теплота випаровування його у цьому інтервалі температур складає 34,9 кДж /моль.

3 При збільшенні температури на 1 К тиск пари J_2 зростає на 580 Па. Розрахуйте теплоту сублімації іоду при температурі його плавлення, яка дорівнює 386,5 К, якщо тиск пари твердого іоду за цієї температури дорівнює $p = 11849$ Па.

4 При 0° С теплота випаровування та плавлення води дорівнюють відповідно 2489,6 та 333,5Дж /г. Тиск пари води при 0° С дорівнює 4,58 мм. рт. ст.

Визначити тиск пари над льодом при -15° С, вважаючи, що зміна ентальпії не залежить від температури.

5 Залежність пари нікотину $C_{10}H_{14}N_2$ від температури надано нижче:

t , ° C	170	185	190	200	209	221	228
p, мм рт.ст.	100	160	180	240	300	400	500

Визначте $\Delta H_{ф.п.}$ і $\Delta S_{ф.п.}$ при 200° С.

6 Визначить температуру кипіння діетилового етеру під тиском 300 мм рт. ст., якщо його нормальна температура кипіння 34,6° С, а під тиском 200 мм рт. ст. він кипить при температурі 22,2° С. Чи додержується правило Трутона для цієї рідини?

7 Етанол кипить за нормальних умов при температурі 78,4° С, а під тиском 400 мм рт. ст. його температура кипіння становить 63,5°С. Визначить теплоту випаровування етанолу і зміну ентропію при випаровуванні 1 моль етанолу за нормальної температури кипіння. Встановіть, чи дотримується правило Трутона у випадку етанолу, дайте пояснення.

8 Визначить температуру плавлення, тиск насиченої пари за цієї температури і теплоту плавлення Аргентуму за даними про залежність тиску насиченої пари (Па) від температури, якщо:

для твердого аргентуму

$$\lg p = 13{,}892 - 1{,}402 \cdot 10^4 / T,$$

для рідкого аргентуму

$$\lg p = 13{,}347 - 1{,}334 \cdot 10^4 / T.$$

9 Залежність тиску пари хлороформу від температури надана нижче:

t.° C	20	30	40	50	60
p, мм рт. ст.	161	248	369	535	755

Побудуйте графік *p=f(1/T)* і розрахуйте теплоту випаровування при 40°С.

10 Тиск пари рідкого брому змінюється з температурою згідно рівняння:

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 19{,}82 - 2210 / T - 4{,}08 \lg T.$$

Виведіть рівняння залежності теплоти випаровування брому від температури і розрахуйте зміну ентропії при випаровуванні 1 моль брому при температурі його кипіння (331,2 К).

Варіант контрольної роботи з теми: Властивості твердих тіл. Фазові переходи

1 Скористувавшись залежністю тиску насиченої пари вказаної речовини від температури, визначте середню теплоту випаровування, складіть за наведеними даними рівняння $\ln P = A - \frac{B}{T}$ і використайте його для розрахунку температури нормальної точки кипіння ($T_{нтк}$)

Гідроген ціанід

t, °C	25,65	30	40	50	60	70	80	90
$P \cdot 10^{-5}$,Па	1,013	1,155	1,690	2,340	3,190	4,255	5,592	7,253

2 За допомогою діаграми стану води поясніть, яке максимальне число фаз може одночасно перебувати в рівновазі в однокомпонентній системі.

Тема 4: Теоретичні основи розчинення. Властивості розчинів неелектролітів

Загальна характеристика розчинів. Способи висловлення концентрації розчинів. Теорії розчинів. Класифікація розчинів. Термодинамічні властивості ідеальних та реальних розчинів. Закон Рауля-Генрі. Розчинність газів у рідинах. Рівняння Сєченова. Розчинність твердих тіл в рідинах.

Колігативні властивості розведених розчинів: температура кипіння, температура замерзання розчинів нелетких речовин. Осмотичний тиск. Закон розподілу речовини між двома фазами. Екстракція. Використання екстракції для виділення біологічно активних речовин. Діаграми рівноваги рідина – пара у двокомпонентних системах. Фракційна перегонка рідин. Обмежена взаємна розчинність рідин. Діаграми рівноваги кристали-рідина у двокомпонентних системах. Поняття про фізико-хімічний аналіз.

Теоретичні відомості містяться в [1, с.71 - 113], [2, с.164-168; 182-224], [3, с. 67 - 110] та ін

Контрольні питання:[1, с.128; №7 - 29]

Ціль і задачі

- опанувати основні закони, які визначають властивості розчинів;
- навчитися розраховувати властивості розведених розчинів нелетких речовин;
- навчитися розраховувати розчинність газів та твердих речовин у воді та інших розчинниках;
- навчитися застосовувати закон розподілу Нернста – Шилова для екстрагування розчинених речовин;
- опанувати роботу з фазовими діаграмами двокомпонентних систем.

Доповнення

Доповнення 1

Для того. щоб рівняння теорії розбавлених розчинів неелектролітів були придатні також для розбавлених розчинів електролітів у рівняння Вант-Гоффа та інші рівняння прийшлось увести коефіцієнт, який враховує, у скільки разів відрізняються концентрації частинок у розчинах електролітів і неелектролітів, які мають однакові осмотичні тиски. Арреніус показав, що у випадку сильних електролітів ізотонічний коефіцієнт i дорівнює приблизно кількості іонів ν, котрі утворюються внаслідок дисоціації однієї молекули розчиненої речовини.

Однак дійсна величина ізотонічного коефіцієнту i дорівнює кількості іонів тільки у нескінченно розведених розчинах. В всіх інших випадках коефіцієнт $i < \nu$. Різниця між ними тим помітніша, чим більша концентрація розчину. Причина такої розбіжності полягає у електростатичній взаємодії іонів, яка залежить від концентрації розчину. З цієї причини при визначенні ступеню дисоціації сильних електролітів говорять не про істинний, а про уявний ступінь дисоціації. Для оцінки величини відхилення властивостей реального розчину електроліту від ідеального використовують так званий осмотичний коефіцієнт g. Він показує у скільки разів спостережений осмотичний коефіцієнт (осмотичний тиск., Δp, $\Delta T_{зам}$, $\Delta T_{кип}$) менший за той, котрий спостерігався б в ідеальних умовах, тобто за повної дисоціації, але за відсутності сил міжйонної взаємодії. Осмотичний коефіцієнт $g = i / \nu$. Зазвичай осмотичний коефіцієнт менше одиниці. При розведенні розчину він збільшується і прямує до одиниці.

Доповнення 2

Різноманітні гетерогенні рівноваги, які спостерігаються у двокомпонентних системах можна умовмо класифікувати наступним чином.

а) Рівновага рідина - газ (пара).

Рівновага рідина (розчин) - газ (чиста речовина) має місце при розчиненні газу у рідині, а також при розчинені нелеткої речовини у леткому розчиннику.

Рівновага рідина (розчин) – пара (розчин) – найбільш розповсюджений випадок, характерний для речовин, які необмежено розчинюються одна в одній і рідинному і в газоподібному стані.

Рівновага рідина 1 (чиста речовина) - рідина 2 (чиста речовина) – пара (розчин) спостерігається у системах, утворених двома взаємно нерозчинними рідинами при наявності пари цих рідин.

Рівновага рідина 1 (розчин) - рідина 2 (розчин) - пара (розчин) установлюється у системах двох обмежено розчинних одна в одній рідин, які перебувають у рівновазі із своєю насиченою парою.

б) Рівновага рідина 1 - рідина 2 характерна для обмежено розчинних одна в одній рідин. В рівновазі існують два рідких розчина різного складу.

в) Рівновага рідина - кристали

Рівновага рідина (розчин) – кристали (чиста речовина) має місце у системах двох речовин, необмежено взаємно розчинних у рідинному стані і цілком нерозчинних у твердому стані. а також у системах, які утворюють стійкі хімічні сполуки для усіх сумішей, окрім евтектичної.

Рівновага рідина (розчин) – кристали (розчин) спостерігається у системах з необмеженою розчинністю і рідинному і кристалічному стані, а також при обмеженій розчинності у твердому стані для усіх сумішей, окрім евтектичної.

Рівновага рідина (розчин) – кристали 1 – кристали 2 характерна для усіх евтектичних сумішей.

Доповнення 3

Для вельми розведених розчинів закон Рауля

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2$$

можна спростити висловивши $x_2 \approx n_2 / n_1$. Для розчинів електролітів це дає

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = \frac{in_2}{n_1}.$$

Це дозволяє легко визначити ізотонічний коефіцієнт та ступінь дисоціації електроліту.

Доповнення 4

При утворенні реальних розчинів розчинність твердих тіл залежить не тільки від властивостей твердого тіла, але й від властивостей розчинника. В цих випадках рівняння Шредера можна використовувати для розрахунку розчинності x_2 при температурі T_2 на підставі експериментально визначеної розчинності x_1 при температурі T_1:

$$\ln x_2 = \ln x_1 + \frac{\Delta H_{розч}(T_2 - T_1)}{RT_2T_1}$$

Доповнення 5

Температуру кипіння суміші двох нерозчинних одна в одній рідини, наприклад вода та органічна слабо полярна рідина легко визначити, побудувавши діаграми «тиск насиченої пари - температура» для обох рідин і геометрично склавши тиски. Перетин сумарної кривої з ізобарою зовнішнього тиску дає температуру суміші в нормальних умовах.

Масовий склад дистиляту w_i , отриманого при перегонці з водяною парою, розраховують за формулою

$$w_A = 100\frac{p_A^0 M_A}{p_A^0 M_A + p_B^0 M_B},$$

із якої видно, що склад пари не залежить від складу рідкої суміші.

Приклади розв'язання задач

1 Тиск насиченої пари діетилового етеру при 20° С дорівнює 445,2 мм рт. ст. Визначити тиск пари над розчином 6,1 г бензойної кислоти у 50 г етеру

Розв'язання

Відповідно до закону Рауля

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2 ,$$

де p_{01} і p_1 - тиск пари чистого розчинника і тиск пари розчинника над розчином (в однакових одиницях вимірювання);

x_2 - молярна частка розчиненої речовини.

Звідки тиск пари розчинника:

$$p_1 = p_{01}(1 - x_2) = 442{,}2\left(1 - \frac{\frac{6{,}1}{122}}{\frac{6{,}1}{122} + \frac{50}{74}}\right) = 412 \text{ мм рт. ст.}$$

Примітка

Можна скористатися також такою формою закону Рауля: $p_i = p_{01} \cdot x_1$

2 Розчин цинк сульфату використовують у фармації як один із антисептичних засобів. Осмотичний тиск 0,1 н розчину $ZnSO_4$ при 0° С дорівнює $1{,}59 \cdot 10^5$ Па. Визначить уявний ступінь дисоціації солі у цьому розчині.

Розв'язання

Концентрація розчину цинк сульфату дорівнює 0,05 моль/дм^3 або 50 моль /м^3. Оскільки для розчинів електролітів

$$\pi = icRT,$$

то i розраховуємо за формулою:

$$i = \frac{\pi}{cRT} = \frac{1{,}59 \cdot 10^5}{50 \cdot 8{,}314 \cdot 273} = 1{,}401$$

При дисоціації кожної молекули утворюються два іони ($\nu = 2$):

$$ZnSO_4 \leftrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Оскільки $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$, то

$$\alpha = i - 1 = 1{,}401 - 1 = 0{,}401 = 40{,}1\ \%$$

3 Визначить атмосферний тиск, якщо 0,1 М розчин натрій хлориду кипить при температурі 99,8° С? Уявний ступінь дисоціації 0,1 М розчину NaCl дорівнює 84,4%. Тиск насиченої пари чистої води при 99,8° С дорівнює 100 кПа.

Розв'язання

При температурі кипіння тиск пари розчинника над розчином дорівнює атмосферному тиску. Отже розрахувавши p_1 можна знайти атмосферний тиск. Із

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = \frac{in_2}{n_1}$$

знаходимо

$$p_1 = p_{01} - \frac{in_2 p_{01}}{n_1}.$$

Попередньо знайдемо ізотонічний коефіцієнт за формулою:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1).$$

У нашому випадку

$$i = 1 + 0{,}844 = 1{,}844.$$

В 1дм^3 0,1 М розчин натрій хлориду містить 5,85 г NaCl. Кількість моль води дорівнює n_1 = (1000 – 5,85)/18 = 55,2 моль (густину можна прийняти рівній 1 г/см^3).

Отже, тиск насиченої пари розчинника:

$$p_1 = 100600 - \frac{1{,}844 \cdot 0{,}1 \cdot 100600}{55{,}2} = 100264 \ \text{Па},$$

Робимо висновок, що $p_{атм}$ = 100264 Па.

4 Водний 0,02 М розчин пікринової кислоти знаходиться у рівновазі з 0,07 М розчином пікринової кислоти у бензолі. Визначте коефіцієнт розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою, якщо у бензольному розчині пікринова кислота має нормальну молекулярну масу, а у воді частково дисоційована, і ступінь дисоціації дорівнює 0,9.

Розв'язання

Для визначення коефіцієнта розподілу пікринової кислоти між бензолом і водою концентрацію кислоти у бензолі розділити на концентрацію недисоційованої частки її у воді:

$$K = \frac{c_3^{Б}}{c_3^{В}(1-\alpha)} = \frac{0,7}{0,02(1-0,9)} = 35$$

5 Коефіцієнт розподілу йоду між водою і сірковуглецем при 298 К складає 0,0017. Водний розчин йоду, який містить 10^{-4} кг іоду у 10^{-4} м^3, збовтують із сірковуглецем. Яка кількість йоду залишиться у водному розчині, якщо 10^{-4} м^3 водного розчину збовтати з $4\cdot10^{-6}$ м^3 сірковуглецю і 10^{-4} м^3 водного розчину збовтувати послідовно з чотирма окремими порціями сірковуглецю по 10^{-6} м^3 кожна?

Розв'язання

Оскільки в задачі наведено коефіцієнт розподілу йоду між водою і сірковуглецем, доцільно його перетворити на коефіцієнт розподілу іоду між сірковуглецем і водою:

$$K = c_3(CS_2) / c_3(H_2O) = 1 / 0,0017 = 588,2$$

Тоді масу йоду, яка залишилась у воді після одноразового екстрагування визначимо за рівнянням:

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{10^{-4} + 588,2 \cdot 4 \cdot 10^{-6}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ кг.}$$

Маса йоду, яка перейшла у розчин CS_2 дорівнює

$$10^{-4} - 2,1\cdot10^{-6} = 0,979\cdot10^{-4} \text{ кг , або } 97,9\ \%.$$

Визначимо масу йоду, котрий залишився у воді після чотириразового екстрагування за формулою:

$$m_4 = m_0\left(\frac{V_0}{V_0 + KV_1}\right)^4 = 10^{-4}\left[\frac{10^{-4}}{10^{-4} + 588{,}2 \cdot 10^{-6}}\right]^4 = 4{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ кг.}$$

Маса екстрагованого йоду після чотирьох екстракцій дорівнює

$$10^{-4} - 4{,}5 \cdot 10^{-8} = 0{,}9995 \cdot 10^{-4} \text{ кг , або } 99{,}95\ \%.$$

Задачі

1 Для лікування запалення середнього вуха використовують розчин фенолу в гліцерині з масовою часткою 3 % (вушні краплі). Висловите склад лікарської форми в молярних частках.

2 Гормон кори надниркових адреналін утримує (за масою) 59 % Карбону; 26,2 % Оксигену; 7,1% Гідрогену; 7,6% Нітрогену. Температура кипіння розчину, який містить 6,4 г адреналіну у 360 г $CC1_4$ на 0,49 К вища за температуру кипіння чистого $CC1_4$. Ебуліоскрпічна стала $CC1_4$ дорівнює 5,02 К·кг/моль. Визначить молекулярну масу і молекулярну формулу адреналіну.

3 Резорцин (м-діокибензен) має антисептичні властивості і входить до складу низки лікарських форм, які застосовуються при лікуванні шкірних захворювань. Скільки резорцину (у грамах і відсотках) буде екстраговано із 100 $см^3$ водного розчину з масовою часткою, що дорівнює 2 % додаванням до нього 20 $см^3$ н-октанолу? Коефіцієнт розподілу резорцину між н-октанолом і водою $К_{розп} = 6$. Як зміниться частка екстрагованого резорцину, якщо провести двократне екстрагування, взявши об'єм однієї порції н-октанолу 10 $см^3$?

4 Дибазол (2-безилбензімідазолу гідрохлорид), який виявляє спазмолітичну і гіпотензивну дію, розподіляється між хлорформом і водою при температурі 25° С згідно з рівнянням $K = \frac{c^{11}}{c^1} = 18{,}3$. Визначте, скільки хлороформу потрібно додати до 2 $дм^3$ водного розчину, щоб екстрагувати 99 % дибазолу.

5 Московським НДІ мікрохірургії ока був запропонований офтальмологічний розчин такого складу: натрій хлориду 5.3 г; калій хлориду 0,75 г;

кальцій хлориду 0,48 г; глюкози 0,80 г; натрій ацетату 3,9 г; хлоридної кислоти (8 %) 0,05 $см^3$; води дистильованої до 1 $дм^3$. Чи буде цей розчин ізотонічний плазмі крові людини при 37° С, якщо прийняти, що електроліти повністю дисоційовані? ($\pi_{крові} = 7{,}7 \cdot 10^5$ Па).

6 Чи будуть ізотонічними при 298 К 1 % водні розчини фруктози і калій йодиду, ступінь дисоціації якого дорівнює 1? Густину розчинів прийняти рівною 1 $г/см^3$.

7 Осмотичний тиск водного розчину з масовою часткою гемоглобіну 1% при 15° С дорівнює 489,211 Па, густина розчину 1 $г/см^3$. Знайдіть молекулярну масу гемоглобіну.

8 Скільки грамів гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ повинен містити 1 $дм^3$ розчину, щоб його осмотичний тиск був такий, як у розчину формальдегіду (CH_2O), який містить в 1 $дм^3$ 4,5 г формальдегіду за тієї ж температури?

9 Білок плазми крові людини (альбумін) має молекулярну масу 69000. Розрахуйте тиск пари над розчином, який містить 2 г цього білка в 100 $см^3$, при 25°. Тиск насиченої пари води за цієї температури 3166,3 Па.

10 Яким повинен бути при 40° С тиск насиченої пари розчину, який містить 1,5 моль NaCl у 1500 г води, якщо уявна ступінь дисоціації солі дорівнює 70%? Тиск насиченої пари над чистою водою 7375,37 Па.

11 Яким повинен бути атмосферний тиск, якщо розчин, який містить 5,35 г NH_4C1 на 2 $дм^3$ води, кипить при 373,2 К?

12 При якій мінімальній температурі можна зберігати водний розчин новокаїну з масовою часткою 0,25 %, який використовується в хірургії для інфільтраційної анестезії, щоб він не замерзав? Молярна маса новокаїну дорівнює 272,8 г/моль. Розрахуйте, який об'єм розчину містить 272 г новокаїну? Розрахуйте, який об'єм розчину новакаїну вказаної концентрації можна ввести хворому на почтку операції, якщо вища разова доза для дорослих становить 1,25 г, густину розчину прийняти рівною 1 $г/см^3$.

13 Деяка кількість речовини, розчинена в 100 г бензену, знижує точку його замерзання на 1,28° С. Та ж кількість речовини, розчинена у 100 г води знижує точку її замерзання на 1,395° С. Речовина має нормальну молекулярну масу у бензені, а у воді вона повністю дисоційована. На скільки іонів ре-

човина дисоційована у водному розчині? Кріоскопічні сталі для бензену і води відповідно дорівнюють 5,12 і 1,86 К·кг/моль.

14 Розрахуйте ідеальну розчинність антрацену у бензені при 25° С в одиницях моляльності. Ентальпія плавлення антрацену при температурі його плавлення (217° С) дорівнює 28,8 кДж/моль.

15 Розрахуйте розчинність *п*-дибромбензену у бензені 20 і 40° С, вважаючи, що утворюється ідеальний розчин. Ентальпія плавлення *п*-дибром- бензену при температурі його плавлення (80,0° С) дорівнює 19,29 кДж/моль.

16 Розчинність натрій хлориду у воді складає 26,4% (мас.) при 20° С і 28,1% (мас) при 100° С. Розрахуйте середню теплоту розчинення цієї солі у воді.

17 При 288 К водний розчин янтарної кислоти, який містить 12,1 г/дм^3 кислоти, знаходиться у рівновазі з етерним розчином, який містить 2,2 г/дм^3 кислоти. Якою буде концентрація етерного розчину янтарної кислоти, котрий знаходиться у рівновазі з водним розчином, який утримує 4,84 г/дм^3 кислоти? Янтарна кислота має нормальну молекулярну масу і у воді і у етері.

18 Скільки йоду залишиться у 1 дм^3 водного розчину, котрий був насиченим при 291 К, після збовтування його з 0,1 дм^3 сірковуглецю? Розчинність йоду у воді складає 1 г на 3,616 дм^3. Коефіцієнт розподілу йоду між водою сірковуглецем 1,001695. Молекулярна маса йоду в обох розчинниках однакова.

19 Яка кількість (у грамах) антигрипіну залишається у 500 см^3 водного розчину, насиченого при 20° С, якщо його збовтати 100 см^3 діетилового етеру? Розчинність антигрипіну у воді при 20°С дорівнює 340 г/дм^3, а коефіцієнт розподілу його між етером і водою становить 13,7. Молекулярна маса антигрипіну в обох розчинниках однакова.

20 Коефіцієнт розподілу йоду між водою і тетрахлоридом вуглецю при 298 К складає 0,0117. В обох розчинниках йод має однакову молекулярну масу. Який об'єм тетрахлориду вуглецю слід взяти, щоб одноразовим екстрагуванням добути із 0,5 дм^3 водного розчину 90; 99,0 ; 99,9 % йоду, який міститься у розчині.

21 В стічних водах об'ємом 5 м^3 міститься 0,8 г фенолу. Практичний коефіцієнт розподілу фенолу між бутилацетатом і водою за температури 20° С

дорівнює 48,5. ПДК фенолу складає 0,05 г\·м^3**.** Визначить кількість операцій екстрагування бутилацетатом, необхідних для досягнення ПДК. Об'єм кожної порції екстрагенту 0,1 м^3**.**

22 Обчисліть парціальні та загальний тиск насиченої пари при 70° С над сумішшю бензену і толуолу, у якій молярна частка бензену дорівнює 0,45. Тиск пари над чистим бензеном і тулоулом відповідно дорівнюють 72980,4 та 26984,3 Па.

23 Обчисліть загальний тиск і склад насиченої пари (у мол %) над сумішшю, яка містить 125 г бензену і 98 г *n*-ксилолу при 50° С Тиск пари бензену за цієї температури 35863,6 Па, а *n*-ксилолу 6561 Па.

24 Бензен і толуол утворюють розчини, близькі за властивостями до ідеальних. При 20° С . Тиск пари бензену дорівнює 76,5 мм рт. ст., а тиск пари толуолу 24,5 мм рт. ст. Визначить вміст бензену у парі, якщо у рідинній фазі він складає 50 мол. %.

25 Визначити температуру кипіння суміші хлорбензолу з водою, які практично не змішуються на підставі тиску насиченої пари хлорбензолу і води (мм рт. ст.).

t° C	40	50	60	70	80	90	100	110	120
p(C_6H_5C1)	25	41	67	100	140	202	290	402	542
P(H_2O)	55,3	92,5	149,43	233,7	355,1	525,8	760	-	-

Варіант контрольної роботи з теми: Теоретичні основи розчинення. Властивості розчинів неелектролітів

1 Які рідини утворюють ідеальні розчини?

2 5дм^3 культуральної речовини містить 0,8 г пеніциліну. Після процесу ферментації його екстрагують амілацетатом у вигляді кислоти. Розрахуйте, якою повинна бути кратність екстракції (n), щоб ступінь добування пеніциліну дорівнювала 99%, якщо коефіцієнт розподілу пеніциліну між амілацетатом і водою К=$C_2^{(11)}/C_2^{(1)}$=25 при 298К, а об'єм порції екстрагенту 0,1дм^3?

3 За якої температури осмотичний тиск розчину, який містить 18,6 г аніліну у 3 дм^3 води, досягає 1,83·10^{5}Па.

Тема 5: Властивості розчинів електролітів. Електрохімія

Властивості розчинів слабких електролітів. Іонні рівноваги у розчинах електролітів. Термодинаміка розчинів сильних електролітів. Електрична провідність розчинів електролітів. Практичне застосування кондуктометрії.

Електрохімічні елементи та електрорушійні сили. Електродні потенціали. Стандартний електродний потенціал. Класифікація електродів. Класифікація електрохімічних ланцюгів. Потенціометрія.

Теоретичні відомості містяться в [1, с.113 - 56], [2, с.226 - 275], [3, с. 111 - 174] та ін

Контрольні питання:[1, с.129; №30 – 34; с.148 №1 – 17]

Ціль і задачі

- навчитися розраховувати іонну силу розчинів сильних електролітів, середній іонний коефіцієнт активності та середню іонну активність з використанням граничного закону Дебая - Хюккеля;
- провести розрахунки числа переносу іонів, електричної провідності розчинів електролітів та використання її при кондуктометричних вимірюваннях;
- навчитися розраховувати електрохімічні потенціали та електрорушійні сили та використовувати їх при потенціометричних вимірюваннях і розрахунку термодинамічних характеристик окисно-відновних реакцій.

Доповнення

Доповнення 1

Заряди іонів електроліту чинять дію на різні властивості розчинів електролітів. Це відображують три коефіцієнти: осмотичний коефіцієнт, коефіцієнт активності і коефіцієнт електричної провідності.

Сенс осматичного коефіцієнту обговорювався у Доповнені 1 попередньої теми (сторінка 31).

Коефіцієнт активності γ відображує вплив зарядів іонів на термодинамічні властивості розчиненого електроліту. Фізичний сенс коефіцієнта активності полягає в тому, що він характеризує максимальну роботу переносу 1 моль розчиненого електроліту із ідеального розчину (в якому відсутні сили міжйонної взаємодії) у неідеальний розчин тієї ж концентрації, тобто визна-

чає роботу сил, які викликають відхилення розчину від ідеального стану. Відхилення γ від одиниці є мірою цього відхилення.

Величина коефіцієнта активності залежить від способу висловлення концентрації. А величина активності залишається однаковою.

Активності і коефіцієнти активності окремих іонів не визначені. З цієї причини уведено поняття про середню іонну активність $a_{\pm}$ як середнє геометричне активностей іонів.

Доповнення 2

Вплив зарядів іонів електроліту на електричну провідність розчину визначається коефіцієнтом електричної провідності $f = \lambda_c / \lambda_\infty$. Тут λ_∞ - електрична провідність у нескінченно розведеному розчині. Нескінченно розведеним вважають розчин, в якому іони перебувають на таких відстанях, що взаємодія між ними відсутня. Тобто f висловлює зміну рухливості іонів з концентрацією, зумовлену взаємодією її зарядів.

Доповнення 3

Константа дисоціації ($К_Д$) є кількісною мірою сили електроліту, зокрема сили кислот і основ, яка визначається концентрацією H^+ і OH^- у розчині.

При $К_Д = 10^{-2} - 10^{-4}$ електроліт вважають помірно слабким (наприклад $Ca(OH)_2$, H_3PO_4); при $К_Д = 10^{-5} - 10^{-9}$ електроліт слабкий (наприклад CH_3COOH, NH_4OH); при $К_Д \leq 10^{-10}$ його називають дуже слабким (H_2O, HCN, C_6H_5OH). На силу слабких кислот і основ значно впливають замісники, а також природа розчинника, який саме приймає чи віддає протон.

Доповнення 4

Отримати концентраційний елемент без переносу іонів можна у випадку, якщо з'єднати назустріч один одному два однакових хімічних елемента із різними концентраціями електролітів без утворення між ними рідинної межі.

Наприклад, в хімічному елементі

$$(Pt)\ |H_2|\ H^+Cl^-|AgCl|Ag$$

відбувається реакція

$$AgCl + ½\ H_2 = Ag + H^+ + Cl^-.$$

ЕРС цього елементу

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

$$= (\varphi^0{}_{Ag,AgCl,Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}) - (\varphi^0_{H_2,H^+} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}) = E^0 - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} a_{H^+}$$

Оскільки a_{C1^-} практично дорівнює a_{C1^-} у розчині НС1 і, отже,

$$a_{C1^-} = a_{H^+} = a_{HC1} = \gamma'_{\pm} m_{\pm}.$$

Так, що

$$E_1 = E^0 - \frac{RT}{F}\ln a^2_{HCl(1)} = E^0 - \frac{2RT}{F}\ln a_{Hcl(1)}.$$

Включивши два таких елементи з різними концентраціями назустріч один одному, отримаємо концентраційне коло:

$$(Pt)\ H_2|\ \underset{m_1}{HCl}\ |\ AgCl\ |\ Ag\ |\ AgCl\ |\underset{m_2}{HCl}\ |H_2\ (Pt)$$

Якщо $m_2 > m_1$, правий водневий електрод заряджається позитивно, тобто на правому електроді відбувається процес, протилежний самочинному,

$$Ag + H^+ + Cl^- = AgCl + ½\ H_2$$

і ЕРС цього елементу

$$E_2 = -\left(E^0 - \frac{2RT}{F}\ln a_{Hcl(2)} \right)$$

Загальна ЕРС концентраційного кола

$$E = E_1 + E_2 = \frac{2RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{2RT}{F}\ln\frac{\gamma_2 m_2}{\gamma_1 m_1}$$

Приклади розв'язання задач

1 Визначить λ_∞ для оцтової кислоти, якщо λ_∞ для НС1, КС1 та CH_3COOK відповідно дорівнюють $380\cdot10^{-4}$, $130\cdot10^{-4}$ та $100\cdot10^{-4}$ См·м^2.

Розв'язання

Згідно закону незалежності руху іонів Кольрауша:

$$\lambda_{\infty,HCl} = \lambda_{\infty,Cl^-} + \lambda_{\infty,H^+} = 380 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

$$\lambda_{\infty,KCl} = \lambda_{\infty,Cl^-} + \lambda_{\infty,K^+} = 130 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

$$\lambda_{\infty,CH3COOK} = \lambda_{\infty,CH3COO^-} + \lambda_{\infty,K^+} = 100 \cdot 10^{-4}. \quad (3)$$

Необхідно визначити $\lambda_{\infty,CH3COOH} = \lambda_{\infty,CH3COO^-} + \lambda_{\infty,H^+}$.

Відрахуємо рівняння (2) із рівняння (1) і додамо рівняння (3), то отримаємо:

$$\lambda_{\infty,H^+} + \lambda_{\infty,CH3COO^-} = (380 - 130 + 100) \cdot 10^{-4} = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2.$$

2 Визначить ступінь електролітичної дисоціації 4,94 %-го розчину мурашиної кислоти, якщо при 18° С питома електрична провідність розчину 0,55 См·/м[1], а густина 1,012 г/см[3].

Розв'язання

Розраховуємо концентрацію еквівалентів 4,94 %-го розчину мурашиної кислоти

$$c_e = \frac{g\rho 1000}{100 E_{HCOOH}} = \frac{4{,}94 \cdot 1{,}012 \cdot 1000}{100 \cdot 46} = 1{,}087 \text{ моль/л}$$

Визначаємо еквівалентну електричну провідність розчину:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{c_e} = \frac{0{,}55 \cdot 10^{-3}}{1{,}087} = 5{,}06 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2$$

Величину λ_∞ визначаємо за законом Кольрауша:
Із довідкових таблиць [13]:

$$\lambda_{\infty,HCOO^-} = 47{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2; \quad \lambda_{\infty,H^+} = 315{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2.$$

$$\lambda_{\infty,HCOOH} = \lambda_{\infty,HCOO^-} + \lambda_{\infty,H^+} = 47{,}0 \cdot 10^{-4} + 315{,}0 \cdot 10^{-4} = 362{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2$$

Ступінь дисоціації визначаємо за формулою:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{5{,}06 \cdot 10^{-4}}{362 \cdot 10^{-4}} = 0{,}014 = 1{,}4\%$$

3 На підставі електричної провідності пропіонової кислоти CH_3CH_2COOH при 25° С при розведенні V = 512 моль /дм^3, а також йонних електричних провідностей [13] визначити

а) ступінь дисоціації (α);

б) константу дисоціації пропіонової кислоти;

в) pH розчину;

г) розведення V = 1 /с , для якого ступінь дисоціації α = 0,25

Розв'язання

Із довідкових таблиць

λ_V = 30,1·10^{-4} См·м^2 ; $\lambda_{\infty,C2H5COO^-}$ = 35,8·10^{-4} См·м^2; λ_{∞,H^+} = 349,8·10^{-4} См·м^2.

За законом Кольрауша

$\lambda_{\infty,\ C2\,H5COOH} = \lambda_{\infty,\ C2H5COO^-} + \lambda_{\infty,H^+} = 35{,}8 \cdot 10^{-4} + 349{,}8 \cdot 10^{-4} = 385{,}6 \cdot 10^{-4}$ См·м^2.

а) $\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} = \frac{30{,}\cdot 10^{-4}}{385{,}6 \cdot 10^{-4}} = 0{,}078 = 7{,}8\%$;

б) $K_Д = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{0{,}078^2}{512(1-0{,}078)} = 1{,}29 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3;

в) $c_{H^+} = c\alpha = \frac{\alpha}{V} = \frac{0{,}078}{512} = 1{,}52 \cdot 10^{-4}$; pH = - lgc_{H^+} =3,82;

г) $K_Д = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{0{,}25^2}{(1-0{,}25)V} = \frac{0{,}083}{V}$

$$V = \frac{0{,}083}{1{,}29 \cdot 10^{-5}} = 6460 \ \text{дм}^3/\text{моль}^1.$$

4 Водневий показник розчину метиламіну при розведенні 128 дм^3/моль дорівнює 11,21. Визначити $К_Д$ метиламіну і порівняти із довідковою величиною.

Розв'язання

Дисоціація розчину метиламіну відбувається за рівнянням

$$CH_3NH_2 \cdot H_2O = CH_3NH_3^+ + OH^-;$$

$$pH = -\lg c_{H^+};\ c_{H^+} = 6{,}17 \cdot 10^{-12}$$

Оскільки у розчині утворюються іони OH^-, то

$$c_{OH^-} = \frac{K_W}{c_{H^+}} = \frac{1{,}008 \cdot 10^{-14}}{6{,}17 \cdot 10^{-12}} = 1{,}63 \cdot 10^{-3};$$

$$c_{OH^-} = c\alpha = \frac{\alpha}{V};\ \alpha = c_{OH^-} \cdot V = 1{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot 128 = 0{,}208;$$

$$K_Д = \frac{0{,}208^2}{(1 - 0{,}208) \cdot 128} = 4{,}26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Примітка

Знайти pOH за рівнянням pOH = 14 – pH можна тільки при 25° С. При інших температурах pH + pOH відрізняється від 14.

5 При кондуктометричному титруванні 25 см^3 хлоридної кислоти 1н розчином калій гидроксиду отримані такі результати:

Об'єм 1н. розчину КОН, см^3	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Питома електрична провідність, $\chi \cdot 10^2$ См·м^2	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Визначити нормальність хлоридної кислоти.

Розв'язання

Будуємо графік у координатах питома електрична провідність - об'єм розчину КОН

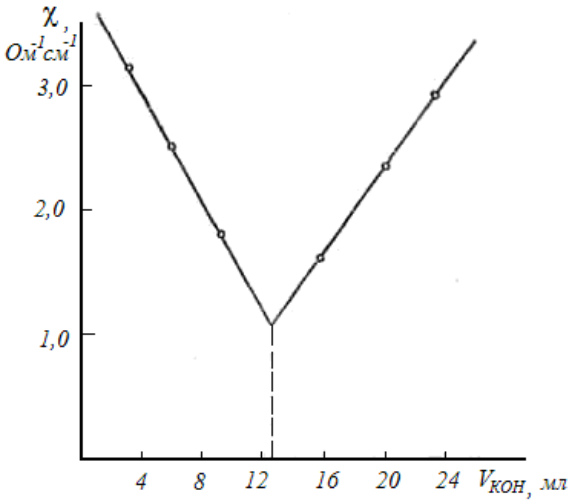


Рисунок 1 – Кондуктометричне титрування хлоридної кислоти 1 н розчином КОН

Проектуємо злам на кривій електричної провідності на вісь абсцис і знаходимо об'єм КОН, витрачений на нейтралізацію хлоридної кислоти, яка міститься у 25см^3 розчину: v_{KOH} =12,6 см^3. Молярна концентрація еквівалентів хлоридної кислоти

$$C_{ек(HCl)} = \frac{12{,}6 \cdot 1}{25} = 0{,}504 \text{ моль/дм}^3.$$

6 Газоподібний хлор витискує бром із бромідів за реакцією

$$2Br^{--} + C1_2 \rightarrow Br_2 + 2C1^-$$

Складіть схему електрохімічного елементу, в якому відбувається ця реакція. Визначте константу рівноваги K_a реакції і ЕРС елементу при 25° С,

$$a_{Cl^-} = 0{,}01 \text{ і } a_{Br^-} = 0{,}1.$$

Розв'язання

Із довідкових таблиць

$$\varphi^0_{Cl_2,Cl^-} = 1{,}36 \text{ в}; \ \varphi_{Br_2,Br^-} = 1{,}065 \text{ в}.$$

Із наведеної вище реакції випливає, що хлорний електрод заряджається позитивно, оскільки на ньому електрони витрачаються і адсорбований хлор перетворюється на хлорид-іон:

$$Cl_{2,адсорб} + 2e \rightarrow 2Cl^-.$$

Бромний електрод заряджається негативно:

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e.$$

З цієї причини, відповідно до прийнятих правил, запишемо ліворуч бромний електрод:

$$- (Pt)\ Br_2 \mid Br^- \parallel Cl^- \mid Cl_2\ (Pt) +$$

$$E^0 = = \varphi^0_+ - \varphi^0_- = 1{,}36 - 1{,}065 = 0{,}295 \text{ В}.$$

Оскільки

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a = \frac{0{,}059}{2} \lg K_a$$

$$\lg K^0 = \frac{0{,}295}{0{,}0295} = 10, \qquad K^0 = 1 \cdot 10^{10}.$$

Для стехіометричних коефіцієнтів, зменшених у два рази $K_a = 1 \cdot 10^5$.
ЕРС матиме одну й ту ж величину в обох випадках:

$$E = 1{,}36 - \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}01^2 - 1{,}065 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}1^2 = 0{,}295 + 0{,}059 \lg \frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}354$$

7 Надано електрохімічний елемент

$$Zn \mid ZnCl_2 \quad \parallel \quad HCl \mid Cl_2\ (Pt);$$
$$m = 0{,}1 \quad m = 0{,}05$$

а) написати реакцію, яка відбувається в елементі;
б) визначити ЕРС при 25° С.

Розв'язання

Із довідника [13]:

$$ZnCl_2, \quad m = 0{,}1, \quad \gamma_{\pm} = 0{,}5,$$

$$HCl, \quad m = 0{,}05, \quad \gamma_{\pm} = 0{,}83.$$

$$\varphi^0_{Cl_2,Cl^-} = 1{,}36 \text{ В}; \qquad \varphi^0_{Zn,Zn^{2+}} = -0{,}763 \text{ В}.$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ К}; \qquad \frac{R298}{F} \cdot 2{,}3 = 0{,}059.$$

$$z = 2$$

У електрохімічному елементі відбувається окиснення цинку і перехід його іонів у розчин:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

і відновлення адсорбованого на платині хлору до іонів хлору:

$$Cl_{2(адсорб)} + 2e \rightarrow 2Cl^-.$$

Цинковий електрод в цьому елементі є негативним, хлорний електрод – позитивним.

Сума реакцій на окремих електродах дає реакцію, яка відбувається в елементі:

$$Zn + Cl_{2(адсорб)} \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-.$$

б) Вирахуємо окремо потенціал кожного електроду:

$$\varphi_{Cl_2,Cl^-} = \varphi_{Cl_2,Cl^-} + \frac{RT}{2F} \cdot 2{,}3 \lg a_{Cl^-} = 1{,}36 - 0{,}059 \lg \gamma_{\pm} m_{\pm};$$

$$\varphi_{Cl_2,Cl^-} = 1{,}36 - 0{,}059 \lg 0{,}83 \cdot 0{,}05 = 1{,}44 \text{ В};$$

$$\varphi_{Zn,Zn^{2+}} = \varphi^0_{Zn,Zn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \gamma_{\pm} m_{\pm}.$$

Але для $ZnCl_2$ $m_{\pm} \neq m$, і повинна бути розрахована за рівнянням:

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu+} \cdot m_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} = \nu_{\pm} \cdot m$$

де

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_{+}^{\nu+} \cdot \nu_{-}^{\nu-}\right)^{1/\nu} = (1 \cdot 2^2)^{1/2} = 1{,}59\,.$$

Отже,

$$\varphi_{Zn,Zn^{2+}} = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \lg 05 \cdot 1{,}59 \cdot 0{,}1 = -0{,}795 \text{ в.}$$

ЕРС елементу дорівнює:

$$\text{E} = \varphi_{Cl_2,Cl^-} - \varphi_{Zn,Zn^{2+}} = 1{,}44 - (-0{,}795) = 2{,}235 \text{ в.}$$

8 Визначить ЕРС концентраційного елементу, складеного із срібних електродів, занурених у 0,1m і 0,01m розчини аргентум нітрату при температурі 25° С, скориставшись довідковими даними.

Розв'язання

ЕРС концентраційного елементу визначають за формулою:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

де a_2 і a_1 – активності розчинів з більшою і меншою активністю

Активність розраховуємо за формулою:

$$a_{\pm} = \gamma'_{\pm} m_{\pm} = \gamma'_{\pm} \nu_{\pm} \cdot m$$

Для електроліту $AgNO_3$ на підставі [13] знаходимо:

$\nu_{\pm} = 1$; для 0,1m - $\gamma_{\pm} = 0{,}734$; для 0,01m - $\gamma_{\pm} = 0{,}897$.

За стандартних умов

$$\frac{R298}{F} \cdot 2{,}3 = 0{,}059.$$

$$E = 0{,}059 \lg \frac{0{,}734 \cdot 0{,}1}{0{,}897 \cdot 0{,}01} = 0{,}059 \cdot 0{,}9129 = 0{,}0538 \text{ В.}$$

9 Розчин аргентум нітрату потенціометрично титрують 0,5 н розчином NaC1. Визначте вміст $AgNO_3$ (мг) у розчині, що титрується. Електрохімічне коло:

$$\begin{matrix} Ag| & AgNO_3\ ,\ Na\ NO_3 || & KCl| & Hg_2C1_2\ |\ Hg \\ & c_x & & 0{,}1\ н \end{matrix}$$

Об'єм 0,5н р-ну NaC1, $см^3$	1,00	1,80	1,98	2,00	2,02	2,2	3,0
φ_{Ag/Ag^+} відн. калом. ел-ду, мВ	383	342	283	224	165	106	64

Розв'язання

Спираючись на закон еквівалентів масу $AgNO_3$ $m(AgNO_3)$ можна визначити за формулою

$$m_{AgNO_3} = T_{NaCl/AgNO_3} v_{T.E.}^{NaCl};$$

де Т – вміст NaC1 (в мг) в $1см^3$ розчину.

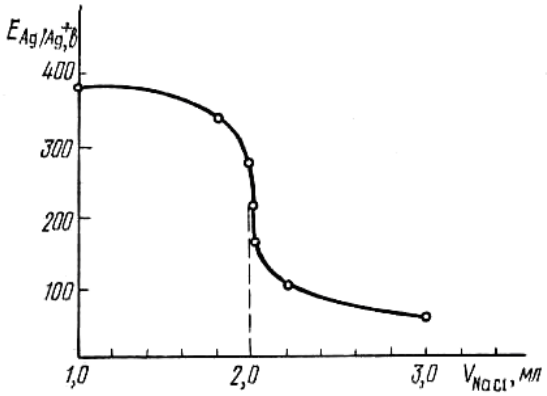


Рисунок 2 – Потенціометричне титрування аргентум нітрату натрій хлоридом

$$T_{NaCl/AgNO_3} = \frac{N_{NaCl} E_{AgNO_3}}{1000} = \frac{0{,}5 \cdot 169{,}88}{1000} = 0{,}08494 \text{ г/см}^3.$$

Об'єм титранту у точці еквівалентності знаходимо за кривою $\varphi_{Ag/Ag^+} - v_{NaCl}$

$\mathbf{v}_{T,E}$, =2,0 см^3.

$$m_{AgNO_3} = 0{,}08494 \cdot 2{,}0 = 0{,}16988 \text{ г} = 169{,}88 \text{ мг}.$$

Задачі

1 Вивести вираз для середньої іонної активності 1- 1, 1 - 2, 2 - 1, 1 - 3, 3 - 1- валентних електролітів типа KC1, K_2SO_4, $CuC1_2$, $FeC1_3$, Na_3PO_4.

Розрахуйте $a_\pm$ для розчинів з $m = 0.01$; $\gamma'_\pm$ знайти на підставі рівняння

$$\lg \gamma'_\pm = -A|Z_+| \cdot |Z_-| \sqrt{I'} \quad .$$

2 Розрахуйте питомий опір і pH ін'єкційного розчину нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH (водний розчин з масовою часткою 0,01, ρ = 1,002 г/см^3), якщо граничні електричні провідності іонів H^+ і $C_5H_4NCOO^-$ при 25 ° С становлять відповідно $349{,}8 \cdot 10^{-4}$ См·м^2 і $20{,}1 \cdot 10^{-4}$ См·м^2 , а ступінь електролітичної дисоціації кислоти в розчині α = 0,015.

3 При 18° С питома електрична провідність 5%-го розчину $Mg(NO_3)_2$ дорівнює 4,38 См/м. Густина його 1,038 г/см^3. Визначить ступінь дисоціації $Mg(NO_3)_2$ в цьому розчині.

4 Питома електрична провідність 5%-го розчину H_2SO_4 при 18° С дорівнює 20,85 См/м, густина 1,033 г/см^3. Визначить концентрацію іонів H^+ у розчині.

5 Визначить еквівалентну електричну провідність λ_∞ для LiBr , якщо $\lambda_{\infty,KBr} = 151{,}9 \cdot 10^{-4}$ См·м^2; $\lambda_{\infty,K2SO4} = 153{,}3 \cdot 10^{-4}$ См·м^2 ; $\lambda_{\infty,Li2SO4} = 118{,}5 \cdot 10^{-4}$ См·м^2.

6 Визначить еквівалентну електричну провідність λ_∞ для аргентум йодату $AgJO_3$, якщо λ_∞ для електролітів $NaJO_3$, CH_3COONa, CH_3COOAg відповідно дорівнюють $77{,}94 \cdot 10^{-4}$; $78{,}16 \cdot 10^{-4}$; $88{,}8 \cdot 10^{-4}$ См·м^2.

7 Обчисліть pH і осмотичний тиск при 25° С водного розчину, який містить у 1дм^3 0,01 г нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH (вітамін РР), pK кислити 4,85 за стандартної температури.

8 Число переносу іона $C1^-$ у розчині натрій хлориду при 25° С дорівнює 0,605, а еквівалентна електрична провідність цієї солі при нескінченному розведенні $126{,}5 \cdot 10^{-4}$ (См·м^2)/моль. Число переносу йону SO_4^{2-} у калій сульфаті дорівнює 0,505, а еквівалентна провідність калій сульфату при нескінченному розведенні становить $153{,}5 \cdot 10^{-4}$ (См·м^2)/моль.

Визначить еквівалентну провідність натрій сульфату при нескінченному розведенні.

9 Еквівалентна електрична провідність розчину $Ca(NO_3)_2$, який утримує 1моль в 23,81 дм^3 дорівнює $98{,}9 \cdot 10^{-4}$ (См·м^2)/моль. Еквівалентна електрична провідність при нескінченному розведенні $\lambda_\infty = 129{,}210^{-4}$ (См·м^2)/моль При якій температурі замерзає таких розчин?

Кріоскопічна стала води $К_{кр} = 1.86$ К.

10 При титруванні розчину 25 см^3 хлоридної кислоти 1,5 н розчином NaOH отримані такі результати:

Об'єм 1,5н розчину NaOH, см^3	0	4,5	6,25	10,0
Питома електрична провідність, $\chi \cdot 10^2$,См·м^2	8,72	2,15	2,90	5,52

Визначити вміст хлоридної кислоти (г) у розчині, що титрується.

11 Визначити ЕРС електрохімічного елементу

$$Ag \mid AgNO_3 \parallel Ni\ SO_4 \mid Ni$$
$$m=0{,}005 \quad m=0.005$$

Коефіцієнти активності і стандартні електродні потенціали взяти із довідника [13].

12 Визначити ЕРС кола при 25° С і записати реакцію, яка відбувається у працюючому елементі:

$$Cd \mid Cd\ SO_4 \parallel Cu\ SO_4 \mid Cu$$
$$m=0{,}05 \quad m=0.01$$

Коефіцієнти активності і стандартні електродні потенціали взяти із довідника [13].

13 Визначте, чи буде наступний процес відбуватися самочинно за стандартних умов:

$$O_{2(г)} + 4C1^{-}_{(водн)} + 4H^{+}_{(водн)} \rightarrow 2H_2O_{(р)} + 2C1_{2(г)},$$

якщо стандартні потенціали відновлення полуреакцій дорівнюють:

$$O_{2(г)} + 4H^{+}_{(водн)} + 4e \rightarrow 2H_2O_{(р)}; \qquad \varphi^0 = 1{,}23 \text{ В}$$
$$C1_{2(г)} + 2e \rightarrow 2C1^{-}_{(водн)}; \qquad \varphi^0 = 1{,}36 \text{ В}$$

14 Питома електрична провідність 0,509 н водного розчину КС1 при 18° С дорівнює 0,1464 См/м. Визначте уявну ступінь дисоціації КС1 в даному розчині.

15 Питома електрична провідність 20%-ного розчину NH_4C1 при 18° С дорівнює 33,65 См/м. Визначте уявну ступінь електролітичної дисоціації NH_4C1 в розчині.

16 При 20° С та розведенні у 64 $дм^3$ питома електрична провідність масляної кислоти C_3H_7COOH складає $181{,}2 \cdot 10^{-4}$ См/м. Визначте уявну ступінь електролітичної дисоціації, концентрацію іонів гідрогену і константу дисоціації. Рухливість іону $C_3H_7COO^-$ дорівнює $40{,}3 \cdot 10^{-4}$ См·$м^2$.

17 Еквівалентна електрична провідність розчину оцтової кислоти при розведенні 32 $дм^3$/моль дорівнює $8{,}210^{-4}$ См·$м^2$ при 25° С. Визначте константу дисоціації CH_3COOH.

18 ЕРС елементу, складеного із насиченого каломельного електроду і водневого, заповненого досліджуваним розчином при 25°С дорівнює 0,2528 В. Визначте водневий воказник розчину.

19 ЕРС елементу, складеного із водневого і насиченого каломельного електродів, при 25° С дорівнює 0,76 В. Визначте водневий показник розчину.

20 Дана схема газового елементу:

$$\begin{array}{ccc} (Pt)\ H_2 & | \ HCl \ | & C1_2\ (Pt) \\ \tilde{p} = 1 & m{=}0{,}05 & \tilde{p} = 1 \end{array}$$

Визначити електрорушійну силу при Т = 298 К.

21 Розчин хлоридної кислоти потенціометрично титрується 0,1 н розчином NaOH. На підставі отриманих даних визначте вміст HC1 (мг), у розчині, який титрується. Електрохімічне коло

$$(Pt)\ H_2 \mid [H^+] = ? \parallel Cl^- \mid Hg_2C1_2 \mid Hg$$

Реакція титрування:

$$HC1 + NaOH = NaC1 + H_2O$$

Розбавлення розчину не враховувати.

Об'єм додан. 1 н NaOH, $см^3$	0,00	0,50	0,90	0.99	1,00	1,01	1,1	1,5	1,5
Потенціал воднево-го електроду, мВ	398	416	457	516	693	870	929	970	988

Варіант контрольної роботи з теми: Властивості розчинів електролітів. Електрохімія

1 Розрахувати іонну силу розчину, який утримує 0,05 молей $Na_2\ SO_4$ і 0,002 моля $FeCI_3$ у 1000 г води.

2 Чи можна для вимірювання електричної провідності розчинів електролітів використовувати сталий електричний струм? Відповідь поясніть.

3 При 298 К питома електрична провідність 0,05 М розчину оцтової кислоти æ =$3{,}62\cdot10^{-2}$См/м. Визначить:

а) еквівалентну провідність розчину електроліту λ (См·$м^2$/ моль екв), ступінь дисоціації, константу дисоціації $К_д$;

б) концентрацію розчину, при якій ступінь дисоціації буде рівнятися 10% і pH такого розчину.

Електричну провідність при нескінченному розведенні розрахувати за довідниковими даними [13].

4 Типи електрохімічних елементів. Навести приклади.

5 Написати рівняння хімічної реакції, яка перебігає в елементі, і розрахувати ЕДС елемента.

$$Pb,\ PbCI_2 \mid HCI \mid H_2\ (Pt)$$
$$0{,}01$$

Концентрації електролітів вказані у моль/1000г води. В газових електродах тиск газу дорівнює 101,3 кПа. Температура 298 К. Стандартні електродні потенціали і середні коефіцієнти активності взяти з довідника [13]. Дифузійні потенціали не враховувати.

Тема 6: Хімічна кінетика і каталіз

Основні поняття. Кінетика простих реакцій. Складні реакції. Вплив температури на швидкість реакції. Молекулярна кінетика. Каталіз. Кінетика ферментативного каталізу

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 150 - 178], [2, с. 284-315; 318-355; 384-393; 427-433; 444-450], [3, с. 190 - 218] [9, с. 283 - 325] та ін

Контрольні питання:[1, с.178 -178; №1 - 22; с. 148 №1 – 17]

Ціль і задачі

- закріпити основні поняття хімічної кінетики;
- провести розрахунки за основними кінетичними рівняннями для простих реакцій;
- навчитися кількісно оцінювати вплив температури на швидкість хімічної реакції та визначати термін придатності лікувальних засобів прискореним методом.

Доповнення

Доповнення 1

Зниження порядку реакції порівняно з її молекулярністю відбувається за умови незмінності концентрації одного з учасників реакції. Це може відбуватися за умови надлишку реагенту або повсякчасного поповнення його витрати.

Зниження порядку реакції порівняно з її молекулярністю може відбуватися у послідовних реакціях, оскільки загальна швидкість такої реакції, а звідси, і кінетичне рівняння визначаються найбільш повільною стадією.

Наприклад, реакція

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

перебігає не за другим, а за першим порядком через те, що стадії реакції:

(1) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (повільна);
(2) $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$ (швидка);
(3) $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ (швидка);
(4) $4NO_2 \rightarrow 2\ N_2O_4$ (швидка).

Перша, повільна, мономолекулярна стадія визначає спостережений перший порядок сумарної реакції.

Приклади розв'язання задач

1 Реакція між речовинами А і В висловлюється рівнянням

$$2A + B \rightarrow D$$

Початкова концентрація речовини А дорівнює 3,2 моль/дм^3, а речовини В – 1,6 моль/дм^3. Константа швидкості реакції 0,75. Яка швидкість реакції у початковий момент і через деякий час, протягом якого концентрація А зменшилась на 0,5 моль/дм^3?

Розв'язання

Скористуємося законом діяння мас для визначення швидкості у початковий момент:

$$w_0 = kc_{0A}^2 c_{0B} = 0{,}75 \cdot (3{,}2)^2 \cdot 1{,}6 = 12{,}29$$

Через деякий час, коли концентрація речовини А зменшиться на 0,5 моль/дм^3, концентрація речовини В відповідно до стехіометричного рівняння реакції повинна знизитися на 0,25 моль/дм^3 і буде дорівнювати 1,6 – 0,25 = 1,35 моль/дм^3. Отже швидкість реакції досягне значення

$$w = kc_A^2 c_B = 0{,}75 \cdot (2{,}7)^2 \cdot 1{,}35 = 7{,}38\ .$$

2 Із дослідних даних отримані величини константи швидкості прямої і зворотної реакції

$$H_2 + J_2 \leftrightarrow 2\ HJ$$

при двох температурах:

T, K	k_1	k_2
556	$4{,}45 \cdot 10^{-5}$	$3{,}51 \cdot 10^{-7}$
629	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	$3{,}02 \cdot 10^{-5}$

Визначити енергію активації і теплоту розкладання HJ.

Розв'язання

Для розрахунку енергії активації слід скористуватися рівнянням Арреніуса:

$$\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{E_A}{R}\frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \ .$$

Звідки для прямої реакції:

$$E_{A1} = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{8{,}314 \cdot 556 \cdot 629}{629 - 556}\ln\frac{2{,}53 \cdot 10^{-3}}{4{,}45 \cdot 10^{-5}} = 160{,}93 \quad \text{кДж/моль.}$$

Аналогічно для зворотної реакції знайдемо $E_{A,2}$ = 177,43 кДж/моль. Тепловий ефект зворотної реакції визначають так:

$$\Delta \overleftarrow{H} = E_{A,2} - E_{A,1} = 177{,}43 - 166{,}93 = 10{,}5 \text{ кДж.}$$

У розрахунку на один моль HJ це складатиме 5,25 кДж/моль.

Задачі

1 Розчин лікарської речовини містить 300 активних одиниць в 1 см^3. Через 20 діб залишилось 100 одиниць у 1 см^3. Розрахуйте період напівперетворення, якщо це реакція першого порядку.

2 При лікуванні онкозахворювань у пухлину уводять препарат, який містить радіонуклід іридій-192 (^{192}Jr), у якого час напівперетворення $t_{1/2}$ = 74,08 діб. Розрахуйте частку радіонукліду, яка залишиться в організмі через 10 діб.

3 Розклад лікарської речовини (реакція першого порядку)при 333 К пройшов за 10 годин на 5 %. Обчисліть константу швидкості реакції.

4 Мікроб розмножується простим діленням кожні 20 хвилин. Чому дорівнює чисельніть популяції через 2 години, через 20 годин після потрапляння одного мікроба у сприятливі умови?

5 Поява ізотопу йоду (^{131}J) має місце при аваріях на АЕС. Період напівперетворення його 8 діб. За який час цей ізотоп розпадеться на 99 %?

6 При термічному розкладі хлоретану

$$C_2H_5C1 \rightarrow C_2H_4 + HC1$$

при температурі 745 К отримані наступні результати:

Час, хв	0	1	2	3	4	8	16
$[C_2H_5C1]$, моль /дм^3	0,100	0,0975	0,0951	0,0928	0,0905	0,0819	0,0670

Розрахуйте: а) початкову швидкість реакції; б) миттєву швидкість реакції через 3 хвилини після початку реакції: в) середню швидкість за 16 хвилин.

7 Константа швидкості реакції другого порядку між етиленом і воднем дорівнює 0,391 см^3/(моль·с) за температури 400° С. Розрахуйте швидкість реакції за цієї температури, тиску водню $15 \cdot 10^{+5}$ Па і тиску етилену $5 \cdot 10^5$ Па.

8 Розкладання гідроген йодиду $HJ_{(Г)} \rightarrow 1/2H_2 + ½\ J_2$ на поверхні золота є реакцією нульового порядку. За 1,00 секунду концентрація гідроген йодиду зменшилась з 0,335 до 0,285 моль/дм^3. Розрахувати константу швидкості і час напівперетворення, якщо початкова концентрація гідроген йодиду 0,4 моль/дм^3.

9 Константа швидкості розкладання пеніциліну при 310 К становить $2{,}16 \cdot 10^{-5}$ год$^{-1}$, а при 316 К – $4{,}102 \cdot 10^{-5}$ год$^{-1}$. Розрахуйте температурний коефіцієнт константи швидкості реакції і кількість пеніциліну (у відсотках), що розкладається через 2 роки зберігання при 298 К.

10 Для більшості хімічних реакцій температурний коефіцієнт константи швидкості реакції $\gamma = 2$. Розрахуйте енергію активації у інтервалі температур 25 – 35° С. Яким стане температурний коефіцієнт константи швидкості у інтервалі 500 – 510 К?

11 Процес денатурації яєчного альбуміну відбувається з енергією активації 418 кДж /моль. Розрахуйте, наскільки більше часу знадобиться для того, щоб зварити яйце на висоті 1220 м (р = 655 мм рт. ст., так що температура кипіння води дорівнює 96° С), чим на рівні моря?

12 Ізотоп ^{131}J , який застосовується для лікування деяких пухлин, має період напіврозкладання 8,1 діб. Який час повинен пройти, щоб кількість радіоактивного йоду в організмі хворого зменшилась у 100 разів?

13 Натрій-24 хлорид використовують для дослідження натрієвого балансу живих організмів. Взірець містить 0,050 мг натрію-24. Через 24,9 години вміст натрій-24 хлориду знизився до 0,016 мг. Розрахуйте період напіврозкладання натрію-24.

14 Період напіврозкладання радіоактивного ізотопу ^{90}Sr, котрий потрапляє в атмосферу при ядерних випробуваннях, 28,1 років. Припустимо, що в організм новонародженої дитини потрапило 1,00 мг цього ізотопа. Скільки стронцію залишиться в організмі через: а) 18 років, б) 70 років, якщо вважати, що він не виводиться із організму.

15 Гідроліз деякого гормону є реакцією першого порядку з константою швидкості 0,125 року$^{-1}$. Чому дорівнюватиме концентрація 0,0100 М розчину гормону через 1 місяць. Розрахуйте період напіврозкладання гормону.

16 У скільки разів, порівняно з початковою, зменшиться швидкість реакції А → В після її перебігу на 40 %?

17 Реакція

$$CH_3CH_2NO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CHNO_2^-$$

має другий порядок і константу швидкості k = 39,1дм^3·/(моль·хв) при 0° С. Приготували розчин, який містить 0,004 М нітроетану 0,004 М NaOH. Через який час прореагує 90 % нітроетану?

18 Речовину А змішали з речовинами В і С в однакових концентраціяїх, рівних 1 моль/дм^3. Через 1000 с залишилось 50% речовини А. Скільки речовини А залишиться через 2000 с, якщо реакція має: а) нульовий ; б) перший; в) другий порядок

19 Швидкість бактеріального гідролізу м'язів риб збільшується у двоє при переході від температури -1,1º С до температури +2,2º С. Визначити енергію активації. Чи існує залежність між цим фактом і проблемою зберігання риби?

20 Гідроліз ацетилхоліну гідролізується ферментом ацетилхолінестерпазою, кількість обертів якої складає 25000 с$^{-1}$. Скільки часу знадобиться ферменту для розщеплення однієї молекули ацетилхоліну?

Варіант контрольної роботи з теми: Хімічна кінетика і каталіз

1 Які з наступних чинників впливають на константу швидкості хімічної реакції: природа реагуючих речовин, концентрація реагуючих речовин, каталізатор, розчинник, температура?

2 Константа швидкості реакції

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_5COONa + C_2H_5OH$$

дорівнює 5,4 $м^3/(моль \cdot хв)$. Скільки відсотків ефіру прореагує за 10 хв., якщо вихідні концентрації лугів та ефіру однакові і дорівнюють 0,02 $моль/м^3$?

3 Яка частка новокаїну розкладеться протягом місяцю його зберігання при Т = 293 К, якщо при Т = 313 К константа швидкості дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ $діб^{-1}$, а енергія активації становить 55,2 кДж/моль.

Тема 7: Фізико-хімія поверхневих явищ. Адсорбційні рівноваги

Термодинаміка поверхневого шару. Поверхневий натяг. Змочування, адгезія, розтікання рідин. Капілярні явища.

Адсорбція на межі розчин-газ. Фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса та його аналіз. Поверхнева активність. Адсорбція газів на твердій поверхні Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Основи теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ. Адсорбція на межі тверде тіло – рідина. Молекулярна адсорбція з розчинів. Селективність адсорбції з розчинів та вплив на неї різних факторів. Рівновага іонного обміну. Іоніти, їх властивості та використання.

Теоретичні відомості містяться в [1, с.180 – 196; 197 - 232], [3, с.220-261], [8, с.8-48; 137-144] та ін.

Контрольні питання:[1, с.196; №1 - 9; с. 233 - 234 №1 – 24]

Ціль і задачі

- закріпити основні поняття про термодинамічну трактовку поверхневого натягу та поверхневих явищ;
- провести розрахунки роботи когезії та роботи адгезії, змочування, коефіцієнту розтікання, капілярного тиску та капілярних явищ;
- провести розрахунки поверхневої активності та поверхневих надлишків;

- провести розрахунки адсорбції за рівняннями ізотерм адсорбції Фрейндліха, Ленгмюра, Гіббса, Нікольського.

Доповнення

Доповнення 1

Крайовий кут змочування визначається як кут між дотичною, проведеною до поверхні рідини, яка змочує і поверхнею твердого тіла, яка змочується. Він завжди відліковується від дотичної в бік рідкої фази (або в бік полярної рідкої фази - при вибірковому змочуванні). Дотичну проводять через точку зіткнення трьох фаз. Рівноважні крайові кути визначаються рівнянням Юнга. Якщо поверхневий натяг на межі тверде тіло – газ $\sigma_{т\text{-}г}$ більше, ніж поверхневий натяг на межі тверде тіло - рідина $\sigma_{т\text{-}р}$, то крайовий кут $\theta_р < 90°$, поверхня твердого тіла є ліофільною (при змочуванні водою - гідрофільною). До матеріалів з гідрофільною поверхнею належать, наприклад, кварц, скло, оксиди металів. У протилежному випадку поверхня є ліофобною (гідрофобною). До матеріалів з гідрофобною поверхнею належать метали з неокисненою поверхнею, більшість полімерів та органічні сполуки з низькою діелектричною проникністю.

Явище змочування тісно пов'язане з адгезією, на що вказує рівняння Дюпре – Юнга:

$$W_{ад} = \sigma_{р\text{-}г} \cdot (1 + \cos\theta).$$

Максимальна величина роботи адгезії може бути досягнуте лише при повному змочуванні поверхні твердого тіла, коли $\cos\theta_Р = 1$ і $W_{ад} = 2\sigma_{р\text{-}г} = W_к$..

Природу поверхні твердого тіла можна змінити шляхом адсорбції ПАР із модифікуючого розчину. Якщо поверхня твердого тіла гідрофобна, адсорбція ПАР може відбуватися як на твердій поверхні , так і на межі поділу рідина - пара. Внаслідок адсорбції ПАР може відбуватися поступова гідрофілізація твердої поверхні аж до переходу від незмочування до змочування, тобто інверсії змочування ($\cos\theta = 0$) .

У разі гідрофільної поверхні твердого тіла адсорбція ПАР на ній зазвичай не відбувається, і зміна величини рівноважного кута змочування пов'язана із зменшенням поверхневого натягу на межі поділу рідина – пара.

Доповнення 2

Із рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра витікає, що частка поверхні, зайнята адсорбтивом:

$$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{Kc}{1 + Kc}.$$

Це дає можливість визначити константу К, якщо відома частка поверхні, зайнята адсорбтивом:

$$K = \frac{\Theta}{c(1-\Theta)}$$

Приклади розв'язання задач

1 За наведеними нижче даними про поверхневий тиск $\pi = \sigma_0 - \sigma$ валеріанової кислоти за температури 292 К при різних площах поверхні поділу фаз, що приходяться на 1 моль кислоти:

$\pi \cdot 10^2$, Н /м	0,35	0,53	0,78	1,10	1,49	1,92	2,36	2,85	3,36
$s_м \cdot 10^{-5}$, $м^2$ /моль	6,92	4,66	3,49	2,77	2,44	2,27	2,11	2.03	1,89

Побудуйте залежність $\pi = f(s_м)$ і використайте її. Для розрахунку констант у рівнянні Шишковського, якщо поверхневий тиск розчину валеріанової кислоти з концентрацією 4 ммоль /$дм^3$ дорівнює 0, 002 Н/м

Розв'язання

Будуємо криву залежності $\pi = f(s_м)$.

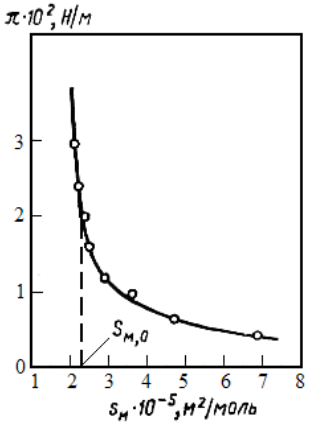


Рисунок 3 – Залежність поверхневого тиску від площі, яка припадає на 1 моль валеріанової кислоти

Точка перегину на кривій відповідає формуванню щільного шару молекул валеріанової кислоти на поверхні водного розчину. Із графіка знаходимо площу поверхні, яка припадає на один моль кислоти у щільному моношарі:

$$s_{м,0} = 2{,}5 \cdot 10^{+5}\ м^2/моль.$$

Розраховуємо ємність моношару:

$$A_{\max} = \frac{1}{s_{m,0}} = \frac{1}{2{,}5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-6}\ \text{моль}/м^2.$$

Маючи на увазі, що $\pi = \sigma_0 - \sigma$, із рівняння Шишковського

$$\sigma = \sigma_0 - RTA_{max} \ln(1 + Kc)$$

визначаємо константу К:

$$\ln(1 + Kc) = \frac{\pi}{RTA_{max}}$$

$$\ln(1 + 0{,}004K) = \frac{0{,}002}{8{,}31 \cdot 293 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}$$

$$К = 56{,}9\ дм^3/моль.$$

2 Адсорбція розчиненого у воді ПАР на межі поділу фаз ртуть – вода підпорядковується рівнянню Ленгмюра. При концентрації ПАР 0,2 моль/дм^3 ступінь заповнення поверхні $\theta = 0{,}5$. Розрахуйте поверхневий натяг ртуті на межі з розчином при 298 К і концентрації ПАР 0,1 моль/дм^3 . Граничне значення площі, яку займає молекула ПАР на поверхні, $s_0 = 0{,}20$ нм^2 , поверхневий натяг ртуті на межі з водою дорівнює 0,373 Дж/м^2.

Розв'язання

Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР висловлюється рівнянням Шишковського

$$\sigma = \sigma_0 - RTA_{max} \ln(1 + Kc).$$

Константу адсорбційної рівноваги К визначимо із рівняння Ленгмюра:

$$\Theta = \frac{Kc}{1+Kc}$$

Звідси

$$K = \frac{\Theta}{c(1-\Theta)} = \frac{0{,}5}{0{,}2 \cdot 0{,}5} = 5 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Ємність моношару визначаємо із співвідношення:

$$A_{\max} = \frac{1}{s_0 N_A} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} = 8{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Визначивши К і A_{max} за рівнянням Шишковського визначаємо поверхневий натяг ртуті на межі з розчином:

$$\sigma = 0{,}373 - 8{,}3 \cdot 10^{-6} 8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 0{,}5 \cdot 0{,}1) = 0{,}365 \text{ Дж/м}^2$$

3 Полістирольний сульфокатіоніт у H^+- формі у кількості m = 1 г внесли у розчин КС1 із вихідною концентрацією c_0 = 100 екв /м^3 об'ємом V = 50 см^3 і суміш витримали до встановлення рівноваги. Розрахуйте рівноважну концентрацію калію в катіоніті, якщо константа іонообмінної рівноваги $K_{H^+/K^+} = 2{,}5$, а повна обмінна ємність (ПОЕ) катіоніту дорівнює 5 екв /кг.

Розв'язання

Для реакції іонного обміну

$$\overline{H}^+ + K^+ = \overline{K}^+ + H^+$$

константа рівноваги дорівнює

$$K_{H^+/K^+} = \frac{\left[\overline{K}^+\right]\left[H^+\right]}{\left[K^+\right]\left[\overline{H}^+\right]}$$

де $\left[\overline{K}^+\right]$, $\left[\overline{H}^+\right]$- концентрації іонів у катіоніті;

$[K^+]$, $[H^+]$ - концентрації іонів у розчині.

Позначимо шукану концентрацію $\left[\overline{K}^{+}\right]$ через *x.* У катіоніті іони [H^+] обмінюються на еквівалентну кількість іонів [K^+], сумарна кількість іонів дорівнює ПОЄ.

Через це

$$\left[\overline{H}^{+}\right] = \text{ПОЄ} - \left[\overline{K}^{+}\right] = 5 - x.$$

Рівноважна концентрація іонів [H^+] у розчині, які появляються внаслідок витискування їх із катіоніту, дорівнює

$$\left[H^{+}\right] = \frac{\left[\overline{K}^{+}\right]m}{V} = x \cdot \frac{m}{V} = \frac{x \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-5}} = 20x \quad .$$

Рівноважна концентрація іонів [K^+] у розчині складає:

$$[K^+] = c_0 - [H^+] = 100 - 20x.$$

З урахуванням отриманих виразів для рівноважних концентрацій іонів рівняння для константи рівноваги іонного обміну можна переписати так:

$$2{,}5 = \frac{x(20x)}{(100-20x)(5-x)}.$$

Із рішення квадратного рівняння маємо:

$$x_1 = 13{,}6 \qquad x_2 = 3{,}06.$$

Величина x_1 набагато більше ПОЄ, що неможливо.

Отже, $\left[\overline{K}^{+}\right] = 3{,}06$ екв /кг.

Задачі

1 У скільки разів дисперсність частинок сульфадимезину, молотого на струйному млині, більше, за дисперсність частинок сульфадимезину фармакопейного, якщо питомі поверхні їх порошків відповідно дорівнюють 3800 і 230 м^2/кг (форма частинок сферична, густина 1,8 г/см^3)?

2 Тиск насиченої пари над краплями води при 290 К дорівнює 2880 Па, а тиск пари води над плоскою поверхнею при цій же температурі становить 2338 Па. Розрахуйте об'єм крапель води, вважаючи, що вони мають сферичну форму. Густина води дорівнює 998 кг/м^3, а поверхневий натяг 72,7 мДж/м^2

3 Розрахуйте капілярний тиск у середині краплі ртуті з дисперсністю 1 мкм$^{-1}$, якщо поверхневий натяг ртуті складає 0,475 Дж/м^2.

4 Розрахуйте надлишковий тиск у середині крапель бензену, рівноважних з паром, якщо питома поверхня системи складає $6 \cdot 10^{+8}$ м$^{-1}$, а поверхневий натяг бензену 28,87 мДж/м^2 при 293 К.

5 Розрахуйте рівноважний тиск пари над водою у капілярі радіусом $1 \cdot 10^{-8}$ м при 293 К, вважаючи, що кут змочування дорівнює 0°. Висловити результат у відсотках від тиску насиченої пари води. При 293 К густина води 998 кг/м^3, поверхневий натяг 72,75 мДж/м^2, тиск насиченої пари 2338 Па.

6 Розрахуйте надмірний тиск, що виникає за рахунок кривизни поверхні, в середині краплі води з питомою поверхнею $3 \cdot 10^5$ м$^{-1}$ при температурі 313 К, якщо поверхневий натяг води при 298 К складає 71,96 мДж/м^2, а температурний коефіцієнт поверхневого натягу води $d\sigma/dT$ = - 0,16 мДж/(м$^2 \cdot$К).

7 Щоб струснути ртуть у медичному термометрі, слід створити прискорення, яке дорівнює 10g. Розрахуйте діаметр перетяжки у капілярі термометра, якщо поверхневий натяг ртуті 0,475 Дж/м^2, довжина стовпчика ртуті вище перетяжки 5 см, густина ртуті $13{,}54 \cdot 10^{+3}$ кг/м^3.

8 Визначте рівноважний тиск пари над краплями води з радіусом 0,05 мкм при температурі 313 К. Прийміть, що тиск насиченої пари води над плоскою поверхнею при цій температурі дорівнює $77{,}6 \cdot 10^2$ Па, молярний об'єм 18,1 см^3/моль, а поверхневий натяг 69,55 мДж/м^2.

9 Визначте, у скільки разів тиск пари над краплями води діаметром 0,2 мкм більше, ніж тиск пари над плоскою поверхнею при температурі 298 К. Поверхневий натяг і густина води відповідно дорівнюють 71,96 Дж/м^2 та 0,997 г/см^3. Як зміниться цей тиск, якщо дисперсність крапель збільшиться в 10 та 100 разів?

10 Яку частку (у відсотках від нормального тиску насиченої пари при 298 К) складає тиск пари води в капілярах радіусом 10^{-1} і 10^{-2} мкм? Вважайте, що кут змочування дорівнює 0°, поверхневий натяг води 72,75 мДж/м^2.

11 Розрахуйте роботу адгезії ртуті до скла при 293 К, якщо відомий крайовий кут змочування θ =130°. Поверхневий натяг ртуті 0,475 Дж/м^2. Найдіть коефіцієнт розтікання ртуті по поверхні скла.

12 Питома поверхня силікагелю, знайдена методом низькотемпературної адсорбції азоту складає $4{,}5 \cdot 10^{+5}$ м^2/кг. Щільність силікагелю 2200 кг/м^3. Розрахуйте середній діаметр частинок силікагелю.

13 На поверхню води було нанесено 0,058 г розчину пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}COOH$ у бензені. Після випаровування бензену пальмітинова кислота рівномірно розподілилась по поверхні води, утворивши мономолекулярний шар площею 2,9 м^2. Обчисліть площу, яку займає одна молекула кислоти у насиченому моношарі на межі повітря – вода.

14 Питома поверхня деревного вугілля досягає 1000 м^2/г. Розрахуйте, яка маса (мг) фосгену $COC1_2$ адсорбується поверхнею 800 м^2 , якщо 1 г за нормальних умов адсорбує 440 см^3 цього газу.

15 Змочування поверхні скла водою змінюється при додаванні катіонної ПАР (бромід додецилметиламонію), як це надано нижче. Побудуйте ізотерму змочування [$\cos\theta = f(c_{ПАР})$], визначте точку інверсії змочування ($\cos\theta = 0$) і розрахуйте роботу адгезії.

$c_{ПАВ}$, ммоль/дм^3	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1	2	5	10
$\sigma_{р\text{-}г}$, мДж/м^2	72,0	71,5	70,1	63,2	56,2	50,9	41,0
θ, град	0	47	85	92	62	57	0

16 Визначте площу, яка припадає на одну молекулу у насиченому адсорбційному шарі аніліну на поверхні його водного розчину з повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну складає $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2.

17 Побудуйте ізотерму гіббсовської адсорбції, на підставі величин поверхневого натягу водних розчинів натрій додецилсульфату при 20° С:

$c_{ПАВ}$, ммоль/дм^3	2,16	3,96	6,6	8,3	9,3	9,8	10,2	11,2
$\sigma_{р\text{-}г}$, мДж/м^2	62	54	47	43	42	41	41	41

Визначте поверхневу активність цієї ПАР і критичну концентрацію міцелоутворення. Поверхневий натяг води 72,75 мДж/м^2.

18 Обчисліть значення адсорбції масляної кислоти C_3H_7COOH на межі її водного розчину з повітрям при 293 К при концентрації с = 0,1 моль/дм^3 за такими даними:

с,моль/дм^3	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	72,75	68,12	63,53	58,60	50,30

19 Визначте за рівнянням Ленгмюра адсорбцію пропіонової кислоти на межі поділу водний розчин – повітря при 293 К і концетрації 0,5 моль/дм^3, якщо поверхневий натяг цього розчину 55,6 мДж/м^2, а поверхневий натяг води 72,75 мДж/м^2. Константа у рівнянні Ленгмюра К = 7,7 дм^3/моль.

20 На поверхню води було нанесено 0,0061 г розчину олеїнової кислоти $C_{17}H_{33}COOH$ у бензені. Після випаровування бензену олеїнова кислота рівномірно розподілилася по поверхні води. Площа мономолекулярного шару кислоти склала 361 см^2. Визначте площу перетину молекули олеїнової кислоти.

21 Активна поверхня активованого деревинного вугілля досягає 1000 м^2 на1 г вугілля. Розрахувати, скільки сірководню H_2S (мг) поглинеться поверхнею 20 м^2 вугілля (умови нормальні), якщо 1 г вугілля адсорбує 440 см^3 газу.

22 Результати дослідження адсорбції бензойної кислоти вугіллям від концентрації її у розчинах у бензолі при 298 К наведені у таблиці:

с, моль/дм^3	0,0060	0,025	0,063	0.111
А, ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

Які рівняння можна використати для аналітичного опису ізотерми адсорбції? Визначити константи для запропонованих рівнянь та перевірити їх достовірність.

23 Визначте об'єм водню (виміряного за стандартних умов), який адсорбується 100см^3 адсорбенту, якщо він має площу поверхні 850 м^2 , причому 95 % поверхні є активною. Діаметр молекули водню 0,27 нм. Адсорбовані молекули торкаються одна одної у площині так, що центри чотирьох суміжних сфер містяться у вуглах квадрату.

24 Питома поверхня непористої сажі дорівнює 73,7 $\cdot 10^3$ м^2/кг. Розрахуйте площу, яку займає молекула бензену у щільному моношарі на підставі даних про адсорбцію бензену на цьому адсорбенті при 293 К. Вважається, що ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра.

$p \cdot 10^{-3}$, Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^{2}$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

25 За експериментальними даними визначте константи у рівнянні Ленгмюра:

Рівноважна концентрація, ммоль /дм^3	88,7	177,7	260,0
Адсорбція, ммоль /г	1,5	2,08	2,88

26 Розрахуйте кількість сульфокатіоніту у H^+-формі і аніоніту у OH^--формі, необхідне для очистки 1000 м^3 природної води, яка містить 0,025 г/дм^3 NaC1, 0,04 г/дм^3 $MgSO_4$, 0,12 г/дм^3 $Ca(HCO_3)_2$. Повна обмінна ємність катіоніту 4,2 моль екв/кг, аніоніту - 3,5 моль екв/кг.

27 Визначте, яка кількість (у кг) морської води може бути знесолена за допомогою хроматографічних колонок, які містять 1 кг катіоніту та 1 кг аніоніту, якщо динамічна обмінна ємність кожного іоніту дорівнює 3,5 екв/кг. Концентрації солей у морській воді, у % (мас.): NaC1 -2,74, $MgC1_2$ – 0,33, $MgSO_4$ – 0,23.

28 При вимірі адсорбції газоподібного азоту на активному вугіллі при 194,4К були отримані наступні дані:

$p \cdot 10^{-3}$, Па	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A \cdot 10^{3}$, м^3/кг	5,06	14,27	2361	32,56	40,83

Значення А дані для азоту при нормальних умовах. Розрахуйте константи в рівнянні Ленгмюра.

29 Нижче наведено дані про адсорбцію пари води на макропористому силікагелі при кімнатній температурі:

$p\ 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A, моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

Визначити граничну ємність силікагелю A_∞, користуючись рівнянням Ленгмюра.

30 Визначити графічно константи *a* та 1/*n* в рівнянні ізотерми адсорбції Фрейндліха, якщо:

с, ммоль/см^3	0,018	0,031	0,062	0,126
$\frac{x}{m}$	0,467	0,624	0,801	1,11

Варіант контрольної роботи з теми: Фізико-хімія поверхневих явищ. Адсорбційні рівноваги

1 Які фактори впливають на поверхневу активність ПАР? Правило Дюкло – Траубе.

2 Застосування процесів адсорбції у фармації та медицині.

3 Розрахуйте константу *K* рівняння Ленгмюра і адсорбцію аніліну з водного розчину з концентрацією 0,25 моль/л, якщо при 15 °С гранична адсорбція становить $6 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2, поверхневий натяг розчину та води відповідно дорівнюють 61,5 мДж/м^2 та 73,48 мДж/м^2.

Тема 8: Природа, класифікація, одержання та очищення колоїдних систем. Оптичні та молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем (6год.)

Загальні ознаки та властивості дисперсного стану. Добування дисперсних систем. Очищення дисперсних систем. Оптичні властивості та методи дослідження дисперсних систем. Молекулярно-кінетичні властивості та методи дослідження дисперсних систем. Дифузійно-седиментаційна рівновага. Седиментаційний аналіз дисперсності у гравітаційному, та відцентровому полі. Осмотичні явища та мембранна рівновага

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 235 – 244; 246 – 252; 254 - 262], [3, с.262 - 285], [8, с.55-75; 83-101; 105-115] та ін.

Контрольні питання:[1, с.245; №1 – 8; с.253, №1 – 9; с. 263, №1 - 10]

Ціль і задачі

- обговорити загальні властивості та особливості дисперсного стану;
- обговорити методи одержання та очистки дисперсних систем;

- провести розрахунки частинкової концентрації дисперсної фази, розміру частинок, питомої поверхні на підставі оптичних властивостей дисперсних систем;
- провести розрахунки коефіцієнта дифузії, радіусу частинок та питомої поверхні на підставі молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем;
- обговорити методи дисперсного аналізу та побудувати криву розподілу частинок за радіусами.

Доповнення

Доповнення 1

Утворення гетерогенних систем із гомогенних потребує переводу їх у метастабільний стан, що практично досягається за рахунок пересичення гомогенної системи. Ступінь пересичення для пари висловлюється співвідношеннями:

$$\gamma = p / p_s$$

де p – тиск пересиченої пари;

p_s - рівноважний тиск насиченої пари над плоскою поверхнею рідини.

Оскільки зародок нової фази повинен мати мінімальну надлишкову поверхневу енергію, то він має бути сферичної форми, і тиск пересиченої пари то тиск над сферичною поверхнею p_r. Це дозволяє скористатися рівняннм Томсона для розрахунку радіусу зародка критичного розміру:

$$RT \ln \frac{p^r}{p^s} = \frac{2\sigma V_m}{r_{кр}}$$

Звідки радіус

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma}$$

Рівнянням Томпсона можна скористатися для розрахунку радіусу зародка критичного розміру $r_{кр}$ твердої фази для конденсації з пересиченого розчину. Ступінь пересичення у цьому випадку висловлюється співвідношеннями:

$$\gamma = c_r / c_s$$

Доповнення 2

Оскільки інтенсивність розсіяного світла I_p пропорційна квадрату об'єму частинки, а $v = (4/3)\,\pi r^3$, то I_p, пропорційна r^6. Таким чином, якщо при інших рівних умовах, у тому числі при незмінній частинковій концентрації, лінійний розмір частинок збільшується, скажімо, у два або в три рази, то мутність колоїдного розчину зростає в 64 і в 729 рази відповідно. Тому, хоча при коагуляції золю число частинок в одиниці об'єму і знижується, але ефект збільшення мутності у багато разів перевищує ефект зниження концентрації, і мутність системи різко зростає, що і використовується для реєстрації коагуляції навіть візуальним способом. Зростає мутність і при ізотермічній перегонці (ефект Кельвіна).

Зі зростанням радіуса частинок значення мутності продовжують збільшуватися, хоч формула Релея виправдовується лише до $r \approx 0{,}05\lambda$. Однак при великих r значення τ знову зменшуються. Типова для багатьох дисперсій картина показана на рисунку 4.

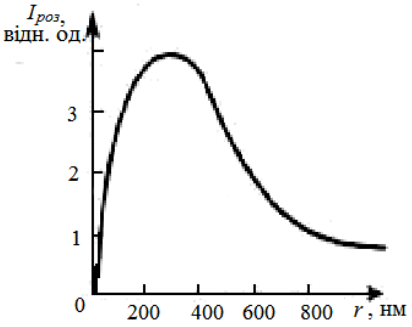


Рисунок 4 – Розсіювання світла дисперсіями в залежності від розміру частинок

При відсутності надійних попередніх даних про розміри, форму, чисельну концентрацію і показник заломлення вимірювання мутності (метод спектра мутності) дозволяє отримати відомості про різноманітні властивості таких дисперсій, наприклад, як колоїдні ПАР, білки, ДНК, ліпосоми, віруси, мітохондрії.

Приклади розв'язання задач

1 Визначити сумарну поверхню частинок, які утворюються при подрібненні 1г сірки, якщо: 1) частинки кубічної форми з довжиною ребра, рівною 0,1 мкм; 2) частинки сферичної форми з діаметром 0,02 мкм. Щільність сірки 2,07 г/см^3.

Розв'язання

1) Питома поверхня частинок кубічної форми

$$s_{пит} = \frac{6}{l} = \frac{6}{0{,}1 \cdot 10^{-6}} = 60 \cdot 10^{+6} \text{ м}^{-1} = 60 \cdot 10^{+6} \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Об'єм 1г сірки дорівнює

$$1 / 2{,}07 = 0{,}4831 \text{ см}^3 = 0{,}4831 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Тобто 1м^3 диспергованого матеріалу має поверхню - $60 \cdot 10^{+6}$ м^2 .
$0{,}4831 \cdot 10^{-6}$ м^3 має поверхню – х м^2.

Звідки

$$s_1 = 60 \cdot 10^{+6} \cdot 0{,}4831 \cdot 10^{-6} = 29 \text{ м}^2.$$

2) для частинок сферичної форми питома поверхня

$$s_{пит} = \frac{6}{d} = \frac{6}{0{,}02 \cdot 10^{-6}} = 300 \cdot 10^{+6} \text{ м}^{-1}$$

Виходячи із міркувань, наведених вище, отримаємо загальну поверхню усіх сферичних частинок

$$s_2 = 300 \cdot 10^{+6} \cdot 0{,}4831 \cdot 10^{-6} = 145 \text{ м}^2.$$

2 Для одержання золю аргентум хлориду змішали 15 см^3 0,025 н розчину калій хлориду і 85 см^3 0,005 н розчину аргентум нітрату. Написати формулу міцели отриманого золю.

Розв'язання

Знаходимо кількість моль еквівалентів КС1:

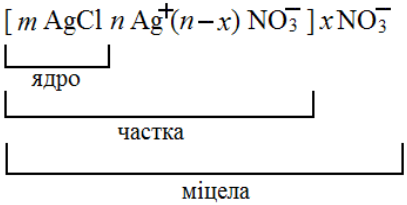
$$15 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}025 = 0{,}375 \text{ ммоль.}$$

Визначаємо кількість моль еквівалентів $AgNO_3$:

$$85 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}005 = 0{,}425 \text{ ммоль.}$$

У суміші надлишок $AgNO_3$. Отже ядром колоїдної частинки золю AgC1 будуть адсорбуватися переважно іони Ag^+ і тільки частково іони NO_3^-.

Формула міцели аргентум хлориду має вигляд:



Частинка золю у даному випадки заряджені позитивно.

3 Потік світла з довжиною хвилі λ = 520 нм, який проходить через емульсію $CC1_4$ у воді товщиною шару l = 10 см, послаблюється вдвічі. Розрахуйте радіус крапель дисперсної фази, якщо її об'ємний вміст c_v = 1%. Показник переломлення $CC1_4$ n_1 = 1,460, води n_0 = 1,333. Світло розсіюється відповідно до закону Релєя, а послаблюється відповідно до закону Бугера - Ламберта - Бера.

Розв'язання

Рівняння Релєя для інтенсивності світла, розсіяного у всіх напрямах одиницею об'єму системи, має вигляд:

$$I_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}\right)^2 c_v \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot I_0 = \tau \cdot I_0,$$

Інтенсивність світла, яке проходить через білий золь зменшується відповідно до закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$D = \lg\frac{I_0}{I_n} = \frac{\tau l}{2{,}3}.$$

За умовою задачі $I_0 / I_п = 2$. Тоді

$$\tau = \frac{2{,}3D}{0{,}1} = \frac{2{,}3\lg 2}{0{,}1} = 6{,}93 \text{ м}^{-1}.$$

Підставляємо отримане значення у рівняння Релєя і знаходимо радіус крапельки емульсії:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau\lambda^4}{32\pi^4 c_v}\left(\frac{n_2^2+2n_1^2}{n_2^2-n_1^2}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{6{,}93\cdot\left(5{,}4\cdot10^{-7}\right)^4}{32\cdot3{,}14^{4}\cdot10^{-2}}\left(\frac{1{,}460^2+2\cdot1{,}333^2}{1{,}460^2-1{,}333^2}\right)^2} = 16{,}9\cdot10^{-9}\ м$$

4 Визначте коефіцієнт дифузії D і середній квадратичний зсув $\overline{\Delta}$ частинок гідрозолю за час спостереження t = 20с, якщо радіус частинки r = 40 нм, в'язкість води $\eta = 1\cdot10^{-3}$ Па· с, температура досліду T = 298К.

Розв'язання

Середній квадратичний зсув $\overline{\Delta}$ частинок за проміжок часу t визначається за формулою Ейнштейна - Смолуховського

$$\overline{\Delta}^2 = 2\,D\,t$$

Коефіцієнт дифузії розраховується за рівнянням Ейнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

$$D = \frac{1{,}38\cdot10^{-23}298}{6\cdot3{,}14\cdot10^{-3}40\cdot10^{-9}} = 5{,}46\cdot10^{-12}\ \text{м}^2/\text{с}$$

Середній квадратичнй зсув $\overline{\Delta}$ частинок складає

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2\cdot5{,}46\cdot10^{-12}\cdot20} = 14{,}78\cdot10^{-6}\ \text{м} = 14{,}78\ \text{мкм}$$

5 Розрахуйте осмотичний тиск 30%-го (мас.) гілрозолю SiO_2 при 293 К, якщо питома поверхня частинок $s_{пит} = 2{,}5 \cdot 10^5$ м^2 /кг. Щільність частинок гідрозолю $\rho = 2200$ кг /м^3, а густина середовища $\rho_0 = 1150$ кг /м^3.

Розв'язання

Осмотичний тиск в дисперсних системах розраховують за рівнянням Вант – Гоффа:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m_1} kT$$

Розраховуємо масову концетрацію дисперсної фази:

$$c = \frac{0{,}3}{\frac{0{,}3}{\rho} + \frac{0{,}7}{\rho_0}} = \frac{0{,}3}{\frac{0{,}3}{2200} + \frac{0{,}7}{1150}} = 402{,}7 \text{ кг /м}^3.$$

Для сферичних частинок

$$m_1 = 1/6\pi d^3\rho.$$

Питома поверхня $s_{пит} = 6/(d\rho)$,

Звідки

$$d = 6/(s_{пит}\,\rho).$$

Тоді маса однієї частинки

$$m_1 = \frac{36\pi}{s^2_{пит.} \cdot \rho^2} = \frac{36 \cdot 3{,}14}{\left(2{,}5 \cdot 10^5\right)^3 \cdot (2200)^2} = 1{,}19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Розраховуємо осмотичний тиск:

$$\pi = \frac{402{,}7}{1{,}19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1{,}37 \cdot 10^3 \text{ Н /м}^2.$$

Задачі

1 Розрахуйте кількість сферичних частинок ртуті, які утворюються при подрібненні 0,2 $см^3$ ртуті шляхом протискування через фільєри діаметром 8 мкм. Густина ртуті дорівнює 13,546 г /$см^3$.

2 У повітрі, що містить пару води, утворюється туман при температурі 269 К, коли коефіцієнт пересичення стає рівним 3,71 Розрахуйте критичний розмір ядер конденсації і число молекул, що містяться в них. Поверхневий натяг води $76{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж /$м^2$. Густину води вважайте рівній 1 г /$см^3$.

3 Гідрозоль сіліцій діоксиду, отриманий із натрій силікату шляхом іонного обміну, після термічної обробки містить аморфні частинки щільністю 2,2 г /$см^3$. Визначте поверхневий натяг сіліцій діоксиду на межі з водним розчином, якщо розчинність макрофази при 298 К складає 0,015 %(мас.), а частинок з питомою поверхнею $8 \cdot 10^4$ $м^2$ /кг дорівнює 0,016 % (мас.).

4 Золь арсен сульфіду добувають як результат взаємодії As_2O_3 і H_2S. Який метод одержання колоїдних розчинів демонструє даний дослід? Запишіть можливі формули міцели.

5 Для приготування лікарської мазі на основі бетоніту необхідно визначити дисперсність частинок бетоніту за таким даними: час осіданні частинок у водному середовищу на відстань 0,1 м становить $2{,}35 \cdot 10^5$ с; щільність бетоніту 2,2 г/$см^3$; густина середовища 1,1 г/$см^3$; в'язкість дисперсійного середовища $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с. (Форма частинок сферична.)

6 Обчисліть коефіцієнт дифузії D і середнє зміщення (зсув) $\overline{\Delta}$ частинок високодисперсної каоліну у воді за час t =4 с, якщо радіус частинки r = 0,2 мкм, а в'язкість води при 293 К дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

7 За допомогою нефелометра досліджено світлорозсіювання стандартного та досліджуваного гідрозолів мастики з однаковими об'ємними частками дисперсної фази. Виявилося, що інтенсивності розсіяних світлових потоків однакові при висоті освітленої частини в досліджуваному золі h = 7 мм і в стандартному золі h = 25 мм. Середній радіус частинок стандартного золю 120 нм. Розрахуйте радіус частинок досліджуваного золю.

8 При вивченні ослаблення синього світла золями мастики отримано наступні дані:

Концентрація золю, % (мас.)	0,60	0,20	0,08	0,04
Товщина шару, мм	2,5	2,5	20	20
Частка світла, що пройшла крізь розчин Т, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажіть застосовність рівняння Бугера-Ламберта-Бера для цієї дисперсної системи. Розрахуйте, яка частка світла буде розсіяна 0,25%-ним золем при товщині поглинаючого шару 10 мм.

9 Головна перевага аерозолів як форми застосування різних лікарських препаратів полягає у високій дисперсності частинок дисперсної фази, що в певній мірі підвищує їх фармакологічну активність. Обчисліть коефіцієнт дифузії частинок високодисперсного аерозолю евкаліптової олії (r = 0,5 мкм) при Т =293 К. В'язкість газового дисперсійного середовища $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Па·с.

10 З якою швидкістю осідають частинки аерозолю лікарської речовини в повітрі при температурі 298 К, якщо радіус частинок становить 50 мкм; 0,5 мкм? Щільність частинок аерозолю $2{,}35 \cdot 10^{3}$ кг/м^3. В'язкість газового дисперсійного середовища $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Густиною повітря знехтувати.

11 При дослідженні гідрозолю лікарської речовини з концентрацією $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3 і щільністю дисперсної фази $4{,}35 \cdot 10^{3}$ кг/м^3 методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $2 \cdot 10^{-11}$ м^3 нараховано 90 частинок. Розрахуйте середній радіус частинок дисперсної фази, припустивши, що вони мають сферичну форму.

12 Межа між гідрозолем біополімеру і дисперсійним середовищем у відцентровому полі ультрацентрифуги через 1 годину після початку досліду знаходилася на відстані 3,5 см від осі обертання, через 1,5 години - на відстані 3,58 см. Визначити середній розмір глобул біополімеру і питому поверхню (у розрахунку на одиницю маси), якщо швидкість обертання ротора центрифуги 5000 оборотів за 1 секунду; густина біополімеру $1{,}7 \cdot 10^{3}$ кг/м^3; густина води $1 \cdot 10^{3}$ кг/м^3; в'язкість води $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

13 Обчислити оптичну густину колоїдного розчину безбарвної речовини з показником заломлення n_1=1,6 у середовищі з показником заломлення n_0=1,5 при радіусі частинок $1 \cdot 10^{-8}$ м, концентрації $\nu = 10^{22}$ частинок у 1 м^3 і довжині хвилі λ = 500 нм. Товщина шару розчину $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м.

14 Обчисліть висоту над поверхнею Землі, на якій число частинок у 1 $м^3$ аерозолю вугільного диму при 300 К зменшиться в 2 рази, якщо радіус сферичних частинок $1 \cdot 10^{-8}$ м, щільність частинок 1,2 $г/см^3$, густиною повітря можна знехтувати.

15 Осмотичний тиск гідрозолю золота із сферичними частинками з концентрацією 2 $г/дм^3$ при 293 К дорівнює 3,74 Па. Розрахуйте коефіцієнт дифузії частинок гідрозолю за таких умов, якщо щільність золота 19,3 $г/см^3$, а в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

16 Розрахуйте осмотичний тиск водного розчину полівінілового спирту з концентрацією 0,5 $г/дм^3$ при 298 К, якщо молекулярна маса полімеру М = 45200.

17 Чому дорівнює осмотичний тиск водного розчину, який містить 5 г/ $дм^3$ яйцевого альбуміну (М = 44000) при 25° С.

18 Для приготування лікарської бовтанки на основі цинк оксиду, необхідно визначити дисперсність частинок ZnO за такими даними: час осідання частинок у водному середовищі на 1 см становить 30 с; густина середовища – 1 г /$см^3$; густина ZnO – 4г /$см^3$; в'язкість середовища - $1 \cdot 10^3$ Па·с (форма частинок сферична).

Варіант контрольної роботи з теми: Природа, класифікація, одержання та очищення колоїдних систем. Оптичні та молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

1 В чому полягає суттєва відмінність між вільнодисперсними і зв'язнодисперсними системами?

2 Причина броунівського руху частинок дисперсної системи

3 Визначити радіус частинок гідрозолю золота, якщо після встановлення дифузійно-сендиментаційної рівноваги при 293 К на висоті h = 8,56 см концентрація частинок змінюється у 2,718 разів. Густина золота становить 19,3 $г/см^3$, густина води 1,0 $г/см^3$.

4 Покажіть, в якому випадку і в скільки разів інтенсивність розсіяного дисперсною системою світла більша: при освітленні синім світлом (λ_1 = 410 нм) чи червоним світлом (λ_2 = 630 нм). Світлорозсіяння відбувається відповідно до рівняння Релєя, і інтенсивності монохроматичних пучків світла, що падають, рівні.

Тема 9: Електричні властивості, стійкість та коагуляція дисперсних систем

Будова ПЕШ. Товщина ПЕШ. Термодинамічний та електрокінетичний потенціал. Будова міцели. Причини та закономірності коагуляції ліофобних золів електролітами. Кінетика швидкої коагуляції. Теорія агрегативної стійкості та коагуляції ліофобних золів ДЛФО. Адсорбційно-сольватний, структурно-механічний та ентропійний фактори стійкості ліофобних золів.

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 264 – 284; 246 – 252; 254 - 262], [3, с. 286 - 306], [8, с.119-132; 182-204] та ін.
Контрольні питання:[1, с.2 72 -273; №1 – 9; с.283 - 284, №1 – 15]

Ціль і задачі

- засвоїти будову подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні колоїдних частинок;
- провести розрахунки характеристик ПЕШ та електрокінетичних процесів;
- обговорити будову міцели у ліофобних золях;
- провести розрахунки кінетичних характеристик процесу швидкої коагуляції;
- обговорити особливості і методи стабілізації ліофобних золів.

Доповнення

Доповнення 1

Утворення агрегатів із первинних частинок в процесі коагуляції змінює різні фізичні властивості дисперсних систем, в тому числі і розсіювання світла. Цим користуються для визначення кінетичних характеристик процесу коагуляції. Оскільки мутність колоїдного розчину залежить від розміру частинок дисперсної фази, у випадку швидкої коагуляції вона зростає пропорційно часу коагуляції. Для полідисперсних систем зв'язок між мутністю τ і часом від початку коагуляції t можна висловити таким співвідношенням:

$$\tau = \tau_0\left(1 + 2t/\theta\right)$$

де τ_0 – мутність на початку коагуляції;
θ – час половинної коагуляції.

Цим співвідношенням можна користуватися для визначення часу половинної коагуляції.

Приклади розв'язання задач

1 Розрахуйте товщину дифузійного іонного шару λ на поверхні частинок барій сульфату, які розташовані у водному розчині Na_2SO_4 з концентрацією 20 мг /дм^3. Відносна діелектрична проникність розчину при 298 К дорівнює ε = 82,2.

Розв'язання

Товщина дифузійного іонного шару розраховується за рівнянням:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2F^2 I}} = 8{,}89 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum c_i z_i^2}} \ .$$

Для електроліту Na_2SO_4

$$\sum c_i z_i^2 = 2c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2 = 6 \cdot c,$$

де с - концентрація Na_2SO_4 у моль /м^3.

Визначимо її:

$$c = 20 / 142 = 0{,}14 \text{ моль /м}^3.$$

Розраховуємо товщину шару λ:

$$\lambda = 8{,}89 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{82{,}2 \cdot 298}{6 \cdot 0{,}14}} = 1{,}52 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 15{,}2 \text{ нм}.$$

2 Електрокінетичний потенціал частинок гідрозолю ζ = 40 мВ. Наложена зовнішня ЕРС Е = 240 В, а відстань між електродами l = 37 см. Визначте електрофоретичну швидкість частинок золю та електрофоретичну рухливість u_0. В'язкість води η = $1 \cdot 10^{-3}$ Па· с, відносна діелектрична проникність середовища ε = 81.

Розв'язання

За формулою Гельмгольця – Смолуховського

$$u = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta H}{\eta} \ ,$$

де Н – градієнт потенціалу:

$$H = \frac{E}{l} = \frac{240}{0{,}37} = 648{,}6 \text{ В /м.}$$

$$u = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 0{,}04 \cdot 648{,}6}{1 \cdot 10^{-3}} = 1{,}86 \cdot 10^{-5} \text{ м /с.}$$

Електрофоретична рухливість

$$u_0 = \frac{u}{H} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{648{,}6} = 2{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 /(\text{В} \cdot \text{с}).$$

3 У три склянки налито по 100 см^3 гідрозолю $Fe(OH)_3$. Щоб спричинити коагуляцію золю потрібно було додати до першої склянки 10,5 см^3 розчину 1н калій хлориду, до другої – 62,5 см^3 розчину 0,01 н натрій сульфату, до третьої – 37,0 см^3 розчину 0,001 н натрій фосфату. Визначте поріг коагуляції кожного електроліту і вкажіть знак заряду частинок золю.

Розв'язання

Розраховуємо, скільки ммоль еквівалентів КС1 міститься у 10,5 см^3 розчину 1 н калій хлориду:

$$10{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 10{,}5 \text{ ммоль.}$$

Загальний об’єм розчину (золь + розчин електоліту) дорівнює

$$100 + 10{,}5 = 110{,}5 \text{ см}^3.$$

Поріг коагуляції для калій хлориду:

$$c_{KCl} = \frac{10{,}5}{110{,}5} \cdot 1000 = 95 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Аналогічно визначаємо пороги коагуляції для інших електролітів.
У 62,5 см^3 Na_2SO_4 0,01 н розчину натрій сульфату міститься

$$62{,}5 \cdot 0.01 = 0{,}625 \text{ ммоль еквівалентів.}$$

Поріг коагуляції

$$c_{Na_2SO_4} = \frac{0{,}625}{162{,}5} \cdot 1000 = 3{,}8 \text{ ммоль/дм}^3.$$

У 37 см^3 0,001 н розчину Na_3PO_4 міститься

37,0 5 · 0.001 = 0.037 ммоль еквівалентів натрій фосфату.

Поріг коагуляції дорівнює

$$c_{Na_3PO_4} = \frac{0{,}037}{137{,}0} \cdot 1000 = 0{,}27 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Електроліти КС1, Na_2SO_4 і Na_3PO_4 мають катіони однакового заряду, а аніони – різного заряду. Чим більше заряд іону, тим меншим виявляється поріг коагуляції. Найменший поріг коагуляції і найбільшу коагулюючу здатність має іон PO_4^{3-}. Отже частинки золю $Fe(OH)_3$ заряджені позитивно.

4 Експериментально отримана залежність загальної кількості частинок гідрозолю золота в 1 м^3 $\sum\nu$ від часу коагуляції, викликаної електролітом NaCl:

t, с	0	125	250	375	425
$\sum\nu \cdot 10^{-17}$, част/м^3	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К.

Покажить застосовність рівняння Смолуховського для опису кінетики коагуляції даного золю. Розрахуйте час половинної коагуляції θ і константу швидкості швидкої коагуляції k. Порівняйте величину константу швидкості швидкої коагуляції, розрахованої теоретично, з есперименталько отриманою величиною.

Розв'язання

Кінетика змінення загальної кількості частинок $\sum\nu$ в теорії Смолуховського описується рівнянням:

$$\sum\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{\theta}} \quad ,$$

де час половинної коагуляції $\theta = \frac{1}{\nu_0 k}$, $k^{теор} = \frac{4k_Б T}{3\eta}$,

Рівняння Смолуховського можна зобразити у вигляді:

$$\frac{\nu_0}{\sum \nu} = 1 + \frac{t}{\theta}$$

Розраховуємо значення $\nu_0/\sum\nu$ у різні моменти процесу коагуляції:

t, с	0	125	250	375	425
$\nu_0/\sum\nu$	1	2,5	4,0	5,5	6,1

Будуємо графік залежності $\nu_0/\sum\nu$ від t (рисунок 5).

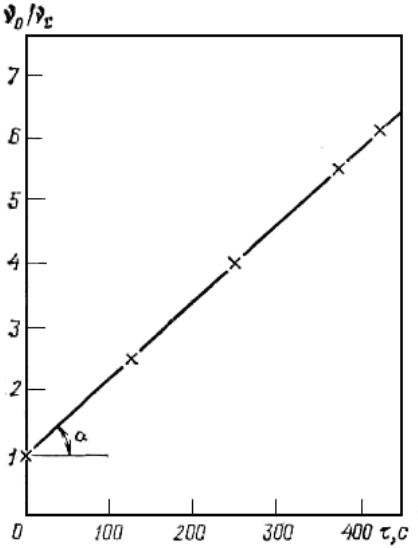


Рисунок 5 – До визначення часу половинної коагуляції

Як видно із графіка експериментальні результати відповідають лінійній залежності, що свідчить про застосовність рівняння Смолуховського.

Із гафіка знаходимо:

$$\theta = ctg\alpha = \frac{375}{5{,}5-1} = 83{,}33 \text{ с.}$$

Тоді

$$\mathrm{k}^{\text{експ}} = \frac{1}{\nu_0\theta} = \frac{1}{20{,}2\cdot 10^{14\cdot}\cdot 83{,}33} = 5{,}94\cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$k^{теор} = \frac{4\mathrm{k_Б T}}{3\eta} = \frac{4\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 293}{3\cdot 10^{-3}} = 5{,}39\cdot 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Величини $\mathrm{k}^{\text{експ}}$ і $\mathrm{k}^{\text{теор}}$ близькі. Отже коагуляція золю золота є швидкою.

5 При проходженні світла крізь золь з концентрацією c_0 і товщиною шару l= 5 см світлопропускання ($I_п$ /I_0) дорівнювало 0,5. Через 25 с після введення розчину коагулянту $I_п$ /I_0 стає рівним 0,3. Розрахуйте час половинної коагуляції колоїдного розчину, враховуючи, що внаслідок розведення при додаванні коагулянту концентрація золю зменшується до 0,8 від первинної концентрації c_0

Розв'язання

Згідно з рівнянням Бугера—Ламберта—Бера:

$$\ln\frac{I_n}{I_0} = -\tau\cdot l$$

де τ - мутність золю.
Тоді мутність вихідного золю до розбавлення τ_0 дорівнює:

$$\tau_0 = -\frac{\ln(I_n/I_0)}{l} = -\frac{\ln 0{,}5}{0{,}05} = 13{,}86 \text{ м}^{-1},$$

Мутність золю відразу ж після введення розчину коагулянту τ_0' (з урахуванням розведення) визначаємо за співвідношенням:

$$\frac{\tau_0'}{\tau_0} = \frac{0{,}8\cdot c_0}{c_0}, \text{ звідки } \tau_0' = 0{,}8\cdot\tau_0 = 0{,}8\cdot 13{,}86 = 11{,}09 \text{ м}^{-1},$$

а мутність золю через 25 с після початку коагуляції

$$\tau = \frac{\ln 0{,}3}{0{,}05} = 24{,}08 \text{ м}^{-1}$$

Відомо, що мутність у коагулюючому розчині зростає пропорційно часу коагуляції t і для полідисперсних систем може бути розрахована за співвідношенням:

$$\tau = \tau_0'\left(1 + 2t/\theta\right)$$

де θ - час половинної коагуляції.

Звідки

$$\theta = \frac{2 \cdot t}{\tau/\tau_0' - 1} = \frac{2 \cdot 25}{24{,}08/11{,}09 - 1} = 43 \text{ с}$$

Задачі

1 Розрахуйте товщину дифузного іонного шару на поверхні частинок барій сульфату, який знаходиться у розчині барій хлориду з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л і натрій хлориду з концентрацією $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Відносна діелектрична проникність розчину при 288 К дорівнює ε = 82,2.

2 Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок аеросилу за результатами електрофорезу: за 30 хвилин частики зміщуються до аноду на 19,5 мм, відстань між електродами дорівнює 25 см, напруга на електродах 110 В, діелектрична проникність середовища 80,1, в'язкість $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Па с.

3 Розрахуйте значення електрокінетичного потенціалу поверхні кварцу за даними, отриманими при дослідженні електроосмотичного переносу рідини через кварцову мембрану: величина току дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ А, об'ємна швидкість переносу розчину КС1 через мембрану становить 0,02 см^3/с, питома електрична провідність розчину $6{,}2 \cdot 10^{-2}$См/м, в'язкість розчину $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 80,1.

4 Розрахуйте, на яку відстань зміститься межа фаз при електрофорезі кварцового піску за 4 хвилини при наступних умовах: ζ = 37,5 мВ; напруженість поля $E = 3{,}6 \cdot 10^2$ В/м; відносна діелектрична проникність середовища ε = 78,3; в'язкість $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Па с.

5 Розрахуйте переміщення (у метрах) частинок золю лікарської речовини при електрофорезі за 600 с, якщо ζ-потенціал дорівнює 0,042 В, напруга на електродах - 240 В, відстань між електродами 0,30 м, відносна діелектрична проникність середовища ε = 78,3; в'язкість $0,9 \cdot 10^{-3}$ Па· с.

6 Золь аргентум хлориду отримали змішуванням рівних об'ємів 0,0095М калій хлориду і 0,012 М аргентум нітрату. Який із електролітів: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ чи $MgSO_4$ виявить найбільший поріг коагуляції для цього золю?

7 У скільки разів зміниться поріг коагуляції золю As_2S_3, якщо для коагуляції замість розчину NaC1 з концентрацією 0,5 моль/дм^3 (його потрібно 1,2 мл на 10 мл золю) використати розчин $MgC1_2$ концентрації 0,25моль/дм^3 (його потрібно 0,4 мл на 10 мл золю)? Отримане значення зіставити з таким, що розраховано за теорією ДЛФО.

8 Значення порогів коагуляції деякого гідрозолю різними електролітами становлять: LiCl - 58 ммоль/л, K_2SO_4 - 33 ммоль/л, $A1_3(SO_4)$з - 0,0425 ммоль/л. Який знак має заряд гранула? Відповідь підтвердити розрахунками.

9 Для вивчення явища коагуляції були узяті гідрозоль $Fe(OH)_3$ і розчин K_2SO_4 з концентрацією 0,01 н. Розчин електроліту розбавили водою у співвідношенні 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:7; 1:8; 1:15. У сім пробірок було налито по 10 см^3 золя і додано 5 см^3 відповідно розбавленого розчину K_2SO_4. Суміші збовтали і витримали деякий час. Визначить поріг коагуляції для K_2SO_4 (моль екв /дм^3), скориставшись наступними даними:

Розбавлення	1:1	1:2	1:4	1:6	1:7	1:8	1:15
Коагуляція	осад	осад	осад	осад	муть	-	-

10 У дві пробірки налито по 50 см^3 гідрозолю лікарської речовини. Щоб викликати явну коагуляцію необхідно додати до першої пробірки 5 см^3 розчину КС1 із концентрацією 0,1 моль/дм^3, до другої - 25 см^3 розчину K_2SO_4 із концентрацією 0,01 моль/дм^3. Розрахуйте пороги коагуляції золю електролітами, визначте знак заряду колоїдної частинки та зробіть оцінку коагулюючої дії іонів.

11 При коагуляції золю золота розчином хлориду натрію число частинок в 1 л золю змінюється від $2,69 \cdot 10^{11}$ до $2,02 \cdot 10^{11}$ за 240 с. Скільки частинок буде в 1 л золю через 600 с?

12 Час половинної коагуляції туману мінерального масла з питомою поверхнею $1{,}5 \cdot 10^7$ м$^{-1}$ та концентрацією 25 мг/л становить 240 с. Розрахуйте і побудуйте криву зміни сумарного числа частинок при коагуляції через 60 с, 120 с, 240 с, 480 с і 600 с. Густина масла дорівнює 0,970 г/см^3. Форма частинок сферична.

13 Розрахуйте константу швидкості швидкої коагуляції суспензії каоліну у воді, якщо при 293 К число частинок в 1 м^3 зменшилося з $5{,}0 \cdot 10^{14}$ до $1{,}96 \cdot 10^{14}$ за 500 с.

14 Розрахуйте константу швидкості швидкої коагуляції золю сірки під дією алюміній хлориду, скориставшись наступними експериментальними даними:

t, с	0	2	4	10
$\sum\nu \cdot 10^{-17}$, част/м^3	16,0	0,99	050	0,20

15 Константа швидкості швидкої коагуляції золю сірки розчином алюміній хлориду $k = 5{,}2 \cdot 10^{-15}$ дм^3/с; початкове число частинок в 1 дм^3 становило $1{,}6 \cdot 10^{15}$. Скільки частинок міститься в 1 дм^3 золю через 8 с?

16 Час половинної коагуляції аерозолю з дисперсністю частинок 0,02 нм$^{-1}$ і концентрацією $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3, якщо константа Смолуховського дорівнює $3 \cdot 10^{-16}$ м^3/с. Густина частинок аерозолю дорівнює 2,2 г/см^3.

17 1 дм^3 золю містить $5{,}22 \cdot 10^{11}$ частинок. При коагуляції золю за 60 с кількість частинок зменшилось до $4{,}35 \cdot 10^{11}$. За який час кількість частинок зменшиться учетверо?

18 Розрахуйте час половинної коагуляції, якщо за 28 с загальна кількість частинок ліофобної дисперсії знизилась з $32{,}2 \cdot 10^{15}$ част/м^3 до $14{,}2 \cdot 10^{15}$.

19 При вивченні оптичним методом кінетики електролітної коагуліції гідрозолю AgI, який був стабілізований ПАР, визначено, що константа швидкості швидкої коагуляції дорівнює $3{,}2 \cdot 10^{-18}$ м$^3 \cdot$с$^{-1}$ при 20° С. В'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па· с. Порівняйте цю константу з константою, що розрахована за теорією Смолуховського. Поясніть вплив ПАР на характер коагуляції.

20 За експериментальними даними час половинної коагуляції гідрозолю складає 340 с за початкової концентрації $2{,}52 \cdot 10^{14}$ част/м^3, в'язкості дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с і температури 293 К. Зробіть висновок,

швидкою чи повільною є коагуляція? Як зміниться швидкість коагуляції, якщо в'язкість середовища збільшити у три рази?

21 Скориставшись рівнянням Смолуховського, розрахуйте і побудуйте криву залежності загальної кількості частинок $\sum\nu$ від часу коагуляції гідрозолю сірки. Дисперсність вихідного золю 0,05 $нм^{-1}$, концентрація 6,5 $мг/дм^3$, щільність сірки 0,9 г /$см^3$. Вязкість дисперсійного середовища при 295 К $1 \cdot 10^{-3}$ Па с. Інтервали часу візьміть рівними 1, 2, 3, 4, 10, 20 с.

22 Час половинної коагуляції золю при додаванні до нього коагулюючого розчину становить 30 секунд. Обчисліть мутність вихідного золю, якщо через 20 секунд після початку коагуляції його мутність виявилася рівною 23 $м^{-1}$ (врахувати, що при введенні розчину коагулятора за рахунок розведення початкова концентрація розчину знизилася вдвічі).

23 Обчислити час половинної коагуляції за результатами вимірювання оптичної густини *D* в кюветі довжиною 5 см, якщо внаслідок коагуляції через 12 секунд після початку досліду *D* збільшилася в 1,5 рази.

24 Мутність колоїдного розчину з концентрацією c_0 (моль/$м^3$) і з товщиною шару *l* становить 17,8 $м^{-1}$, а через 15 секунд після введення розчину коагулянту мутність досягла 25,5 $м^{-1}$ при тій же товщині шару. Розрахуйте час половинної коагуляції колоїдного розчину, якщо внаслідок розведення при додаванні розчину коагулятору концентрація золю зменшується до 0,75 від первинної концентрації c_0.

Варіант контрольної роботи з теми: Електричні властивості, стійкість та коагуляція дисперсних систем

1 Що таке електрокінетичний потенціал (ζ-потенціал)? Які чинники визначають його величину?

2 Що таке швидка коагуляція? За яким механізмом вона відбувається? Приведіть формулу для розрахунку сумарної частинкової концентрації золю у будь-який момент часу *t* від початку коагуляції. Від яких властивостей системи залежить час половинної коагуляції?

3 Пороги коагуляції електролітів для золю йодиду срібла (ммоль/$дм^3$).

$$C_{KCl} = 256{,}0; \quad C_{Ba(NO_3)_2} = 6{,}0; \quad C_{Al(NO_3)_3} = 0{,}067.$$

$$C_{KNO_3} = 260{,}0; \quad C_{Sr(NO_3)_2} = 7{,}0.$$

Визначити знак заряду частинок даного золю і обчислити коагулюючу здатність кожного з електролітів.

4 При коагуляції аерозолю сажі під дією ультразвука константа швидкості швидкої коагуляції (за теорією Смолуховського) $k = 3 \cdot 10^{-16}$ м^3/с. У скільки разів зміниться число частинок в аерозолі через 0,5 хвилин, якщо початкова концентрація $2{,}22 \cdot 10^{14}$ частинок в 1 м^3?

Тема 10: Ліофільні дисперсії

Особливості ліофільних дисперсних систем. Розчини колоїдних ПАР: міцелоутворення, будова міцел, солюбілізація та стійкість. Особливості утворення і основні властивості розчинів високомолекулярних речовин та використання їх для визначення молекулярної маси біополімерів.

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 304 – 314], [3, с.328 - 356], [8, с.149-177] та ін.

Контрольні питання:[1, с.315; №1 – 14]

Ціль і задачі

- обговорити особливості ліофільних систем та застосування колоїдних ПАР у фармації;
- провести розрахунок кінетики розчинення ВМР та визначення молекулярної маси розчинених ВМР.

Доповнення

Доповнення 1

Існує багато методів визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Усі вони ґрунтуються на різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР при переході від молекулярного розчину до міцелярного. На залежностях властивість – склад розчину спостерігаються перегини при концентраціях, відповідних ККМ. Поверхневий натяг водних розчинів ПАР зменшується з ростом концентрації до самої ККМ. Ізотерма $\sigma = f(\ln c_{ПАР})$ показана на рисунку 5.

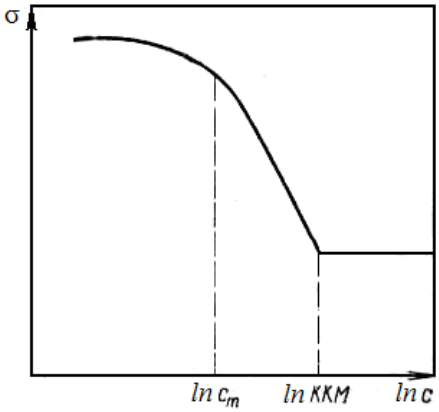


Рисунок 6 – Визначення ККМ за зміненням поверхневого натягу розчину ПАР.

В області низьких концентрацій ізотерма має криволінійну ділянку, на якій адсорбція збільшується у відповідності до рівняння Гіббса. При концентрації c_m криволінійна ділянка ізотерми переходить у пряму із постійним значенням dσ /d ln c. тобто адсорбція досягне постійного і максимального значення. В цій області на межі поділу фаз існує насичений мономолекулярний адсорбційний шар. При подальшому зростанні концентрації ПАР ($c_{ПАР}$ > ККМ) в об'ємі розчину утворюються міцели, і поверхневий натяг практично не змінюється. ККМ визначають по вигину ізотерми при виході її на ділянку, паралельну осі ln c

Приклади розв'язання задач

1 Побудуйте криву кінетики набухання полімеру тетрахлоретані у координатах α – t за наступними експериментальними результатами:

Час набухання, t, хв	5	30	90	150	210	240	270	300
Ступінь набухання, α_t	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Визначте графічним способом константу швидкості набухання.

Розв'язання

При обмеженому набуханні полімерів ступінь набухання змінюється у часі згідно з кінетичним рівнянням першого порядку

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t).$$

Інтегрування цього рівняння дає:

$$\ln\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t} = kt$$

Залежність $\ln\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$ від часу є лінійною. Згідно вихідних даних α_{max} = 3,58. Для побудови цієї залежності складаємо таблицю:

t, хв	5	30	90	150	210	240
$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	1,10	1,47	2,86	5,34	10,85	21,06
$\ln\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	0,097	0,387	1,052	1,676	2,38	3,047

$$k = tg\,\varphi = 0{,}012 \text{ хв.}$$

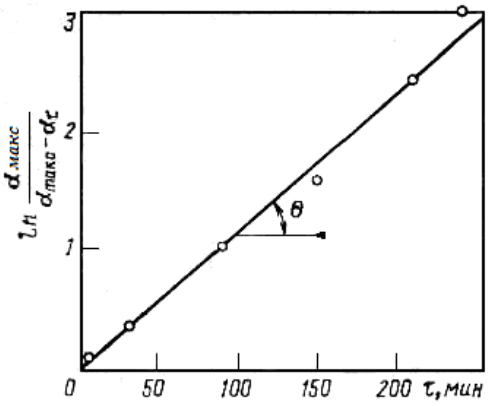


Рисунок 7 – Визначення константи швидкості набухання полімеру у тетрахлорметані

Задачі

1 Визначити ККМ натрій додецилсульфату $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ за даними вимірювання поверхневого натягу водних розчинів при 293 К:

$c_{ПАР}$, моль /дм^3	2,16	3,96	6,60	8,30	9,30	9,80	10,2	11,2
σ, кДж /м^3	62,0	54,0	47,0	43,0	42,0	41,0	41,0	41,0

Наведіть схематично будову міцел ПАР у воді при концентрації, більшій, ніж ККМ.

2 Розрахуйте значення коефіцієта дифузії міцел мила у воді при 313 К. Середній радіус міцел r = 163 нм, в'язкість води $\eta = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Який механізм миючої дії мила?

3 Препарат «Ліпідін» - це 20% емульсія соняшникової олії у воді, стабілізована рослинним фосфаділхоліном. Стабілізатор утворює із жировими мікрокаплями структури, які називаються ліпосомами. Розмір ліпосом «Ліпідіну» d = 0,5 мкм. Знайдіть середнє зміщення $\overline{\Delta}$ ліпосом за 4 с при 298 К, якщо в'язкість середовища $\eta = 8{,}94 \cdot 10^{-4}$ Па· с.

4 За 3 години спостережень полімер масою 4 г при 20 °С поглинає 4 мл толуолу. Граничний ступінь набухання даного ВМС у толуолі при цій температурі складає 140 %. Визначте, за який час зразок поглинає вдвічі менший об'єм розчинника. Густина толуолу 0,86 г/см^3.

5 Процес набухання полімеру в бензені припинився через 4 години, коли маса полімеру збільшилася на 90 %. Який обсяг бензолу був поглинений полімером через 2 години після початку досліду, якщо константа швидкості набухання даного ВМС у бензені складає 0,015 хв$^{-1}$, маса сухого зразка 10 г, густина бензені 0,88 г/см^3.

6 Білок плазми крові людини (альбумін) має молекулярну масу 69000. Розрахуйте осмотичний тиск розчину альбуміну при 37 °С, який містить 35 г/дм^3 білку.

Тема 11: Мікрогетерогенні системи

Особливості мікрогетерогеннх систем. Суспезії. Добування та використання суспензій у фармації. Сировина для суспензій у фармації. Диспергатори. Пігменти: неорганічні та органічні. Емульсії. Загальні властивості. Класифікація. Одержання емульсій. Емульгатори. Масляно-водні емульсії у фармації. Водно-масляні емульсії у фармації. Сировина, виготовлення, властивості, використання. Емульсії змішаного типу. Стійкість та руйнування емульсій

Аерозолі. Загальні властивості, стійкість і руйнування. Порошки. Загальні властивості. Плинність. Злежування. Розпорошування. Пудра. Сировина. Виготовлення. Використання.

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 285 – 303], [3, с.315 - 329], [8, с.75-78] та ін.

Контрольні питання:[1, с.302 - 303; №1 – 9; с.253, №1 – 9]

Ціль і задачі

- ознайомитися з властивостями мікрогетерогенних систем;
- заслухати та обговорити реферати з таких тем:
- суспензії;
- емульсії;
- піни;
- аерозолі та порошки.

У рефераті з кожної теми необхідно розглянути такі питання:
- основні поняття, класифікація;
- способи добування, стабілізації, руйнування;
- властивості та використання у фармації.

Задачі

1 Визначте питому поверхню порошку тетрацикліну (в $м^2/кг$), якщо частинки його осідають у водному середовищі на відстань 0,235 м за 1500 с (частинки мають сферичну форму). Густина тетрацикліну - 1,57 г /$см^3$; води – 1 г /$см^3$; в'язкість води $1 \cdot 10^{-3}$ Па· с.

2 Визначте концентрацію натрій силікату, який перебуває у розчиненому стані в рівновазі з аморфними частинками (питома поверхня частинок $3 \cdot 10^5$ $м^2/кг$) гідрозолю кремній діоксиду SiO_2 при 298 К. Розчинність SiO_2 у

рівновазі з макрофазою за тієї ж температури складає 0,015 % (мас.). Щільність частинок SiO_2 2,2 г/см^3, поверхневий натяг на межі кремній діоксиду з розчином 45 мДж/м^2.

Тема 12: Структуроутворення і структурно-механічні властивості дисперсних систем

Причини структуроутворення. Реологічні властивості структурованих ситм.

Теоретичні відомості містяться в [1, с. 316 – 324], [3, с. 307 - 314], [8, с.209-223] та ін.

Контрольні питання:[1, с.325; №1 – 14]

Ціль і задачі

- обговорити умови утворення структур у дисперсних системах та їх класифікацію;
- виконати розрахунки в'язкості у вільнодисперсних системах;
- виконати розрахунки реологічних характеристик у структурованих системах.

Приклади розв'язання задач

1 Розрахуйте товщину гідратних оболонок частинок золю з масовою часткою g = 10 %, якщо в'язкість золю дорівнює $1{,}15\cdot10^{-3}$ Па·с. Прийняти, щільність дисперсної фази 4 г/см^3, а густина і в'язкість дисперсійного середовища складають 1 г/см^3 і $1\cdot10^{-3}$ Па·с, відповідно. Частинки золю мають сферичну форму, їх радіус $r = 5\cdot10^{-7}$м.

Розв'язання

Залежність в'язкості вільнодисперсного золю від концентрації дисперсної фази описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta=\eta_o(1+\alpha\varphi)$$

де η і η_o - в'язкість дисперсної системи і дисперсійного середовища, відповідно;

φ - об'ємна частка дисперсної фази з урахуванням гідратації;

α - коефіцієнт, який залежить від форми частинок (для сферичних α = 2,5).

Тоді об'ємна частка дисперсної фази з гідратними оболонками дорівнює:

$$\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\alpha \eta_0} = \frac{(1{,}15 - 1) \cdot 10^{-3}}{2{,}5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 0{,}060$$

Об'ємна частка дисперсної фази без гідратних оболонок φ′ складає:

$$\varphi' = \frac{g / \rho_{Д.ф.}}{g/\rho_{д.ф.} + (100 - g_{д.с}) / \rho_{H_2O}} = \frac{10/4 \cdot 10^3}{10/4 \cdot 10^3 + 90/1 \cdot 10^3} = 0{,}027$$

Об'єм частинки без гідратної оболонки дорівнює $4\pi r^3/3$, а з урахуванням гідратної оболонки об'єм становить $4\pi(r + \delta)^3/3$, де δ – товщина гідратної оболонки. Якщо в одиниці об'єму дисперсної системи міститься *n* частинок, то співвідношення між φ і φ′ становить:

$$\varphi / \varphi' = \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi (r + \delta)^3}{n \cdot \pi \frac{4}{3} r^3} = (1 + \frac{\delta}{r})^3$$

Звідки

$$\delta = r\left[(\varphi / \varphi)^{1/3} - 1\right] = 5 \cdot 10^{-7}\left[(0{,}060 / 0{,}027)^{1/3} - 1\right] = 1{,}52 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

2 Розрахуйте швидкість розвитку деформації у ньютонівській рідині з в'язкістю $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с при напруженні зсуву 12 н/м^2.

Розв'язання

Для ньютоновських рідин, відповідно закону Ньютона, між напруженням зсуву і швидкістю деформації (швидкістю течії) виконується співвідношення

$$P = \eta\dot{\gamma},$$

де P –напруження зсуву;

$\dot{\gamma}$ - швидкість деформації.

Звідки $\gamma' = P/\eta = 12 / 2\cdot10^{-3} = 6\cdot10^{3}$ $с^{-1}$.

Задачі

1 Визначте в'язкість золю AgI з масовою часткою дисперсної фази 10 %, приймаючи, що частинки золю мають сферичну форму, щільність AgI дорівнює 6,1 г/см^3, а густина і в'язкість дисперсійного середовища складають 1 г·см^3 і $1\cdot10^{-3}$ Па·с, відповідно.

2 Розрахуйте концентрацію (у мас. частках) гідрозолю SiO_2, частинки якого мають сферичну форму, їх густина складає 2,7 г·см$^{-3}$, якщо відомо, що в'язкість золю на 10 % більша за в'язкість дисперсійного середовища, густина середовища 1 г·см$^{-3}$.

3 Розрахуйте кількість частинок дисперсної фази в 1 м^3 золю з дисперсністю 0,005 нм$^{-1}$ за умови, що частинки мають сферичну форму, а в'язкість золю і дисперсійного середовища відповідно складають $1{,}005\cdot10^{-3}$ і $1{,}000\cdot10^{-3}$ Па·с (гідратацію не враховувати).

4 Розрахуйте радіус міцел ПАР у водному середовищі за наступними даними: коефіцієнт дифузії міцел при 313 К дорівнює $0{,}69\cdot10^{-11}$ м^2/с, форма частинок сферична. Визначте в'язкість цього міцелярного розчину, якщо в 1 м^3 міститься $1\cdot10^{20}$ частинок. В'язкість середовища дорівнює $8\cdot10^{-4}$ Па·с.

5 Розрахуйте в'язкість колоїдного розчину ПАР у водному середовищі, об'ємна частка дисперсної фази в якому складає 0,5, якщо при дії на нього напруженні зсуву 18 Н/м^2 швидкість розвитку деформації γ' складає $5{,}5\cdot10^{3}$ $с^{-1}$. Визначте значення коефіцієнта форми частинок α у рівнянні Ейнштейна. Прийняти, що в'язкість дисперсійного середовища складає $1{,}0\cdot10^{-3}$ Па·с.

6 Яким повинно бути напруження зсуву, якщо при в'язкості $3{,}2\cdot10^{-3}$ Па·с швидкість розвитку деформації γ' складає $5{,}5\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$.

7 Розрахуйте, за який час зразок полімеру масою 2 г у процесі набухання поглинає 1 г розчинника, якщо константа швидкості набухання даної ВМР складає 0,01 $хв^{-1}$, а максимальна ступінь набухання α_{max} = 90 %.

8 За дві години спостережень полімер масою 4 г при 20° С поглинає 4 см^3 толуолу. Граничний ступінь набухання цієї ВМР у толуолі за цієї температури складає 140 %. Визначте, за який час зразок поглинає вдвічі менший об'єм розчинника. Густина толуолу 0,86 г/см^3.

9 Який об'єм розчинника з густиною 0,8 г/см^3 поглинає полімер масою 5 г через годину спостережень, якщо α_{max} = 120 %, а константа швидкості набухання дорівнює 0,02 хв$^{-1}$.

10 Визначте граничний ступінь набухання полімеру в органічному розчиннику, якщо константа швидкості набухання дорівнює 0,01 хв$^{-1}$, а за годину спостережень маса ВМР збільшилась вдвічі. У скільки разів збільшиться маса зразка при граничному набряканні в порівнянні з масою сухого зразка?

11 Визначте в'язкість колоїдного розчину $A1_2O_3$, якщо концентрація дисперсної фази золю складає: а) 8 % (мас; б) 8 % (об). Частинки мають сферичну форму, щільність $A1_2O_3$ - 4,0 г/см^3. В'язкість і густина дисперсійного середовища відповідно $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с і 1 г/см^3. знайти відносне збільшення в'язкості.

12 Порівняйте графічно значення в'язкості гідрозолів діоксиду сіліцію, розраховані за рівнянням Ейнштейна з експериментально знайденими величинами:

$c_{тв}$, (мас),	10	15	20	30	40
$\eta \cdot 10^3$, Па·с, при діаметрі частинок					
5,9 нм	1,1	1,17	1,30	1,83	2,72
21,0 нм	1,1	1,15	1,24	1,48	1,82

Визначте концентрації, при яких починається процес структуроутворення. Зробіть висновок, щодо впливу розміру частинок золю на цей процес. В'язкість дисперсійного середовища складає $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Коефіцієнт форми частинок α = 2,5. Густина дисперсійного середовища 1 г/см^3, щільність дисперсної фази 2,7 г/см^3.

13 Розрахуйте молекулярну масу поліметилметакрилату, якщо відомо, шо приведений осмотичний тиск π/c його розчину в хлороформі при нескінченному розведенні ($c \to 0$) складає 50,0 м^2/с^2 при температурі 298 К.

14 Розрахуйте молекулярну масу біополімеру за даними визначення осмотического тиску розчинів полімеру при 30 °С, що наведені у таблиці:

с, г·дм^3	1	2	4	6	8	10
π, Па	45	104	268	492	776	1160

Додатки

Додаток 1

Основні рівняння та формули

Перший закон термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta W$$

де dU – повний диференціал внутрішньої енергії, тобто зміна, яка не залежить від шляху процесу;

δQ і δW – нескінченно малі кількості теплоти і роботи, їх значення залежать від шляху процесу.

Ізохорна теплоємність

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

Перший закон термодинаміки для ізобарного процесу

$$\delta Q_P = dU + pdV = d(U+pV) = dH$$

Ізобарна теплоємність

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

Тепловий ефект реакції (закон Гесса)

$$\Delta H^\circ_x = \Sigma\, \nu_i \Delta H^\circ_{f(прод)} - \Sigma\, \nu_i \Delta H^\circ_{f(вих)}$$

$$\Delta H^\circ_x = \Sigma\, \nu_i \Delta H^\circ_{згор.(вих)} - \Sigma\, \nu_i \Delta H^\circ_{згор.(прод)}$$

Рівняння Кірхгофа

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_{p,298}\left(T_2 - T_1\right)$$

$$\Delta H^o_т = \Delta H^o_{298} + \Delta \bar{C}_{P\,,298\text{-}T}\,(T\text{-}298)$$

Другий закон термодинаміки

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

Зміна ентропії в різіних процесах ідеального газу

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R\ln(V_2/V_1) = R\ln(P_1/P_2)$$
$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V\ln(T_2/T_1) = C_V\ln(P_2/P_1)$$
$$\Delta S = C_P\ln(T_2/T_1) = C_P\ln(V_2/V_1)$$
$$\Delta S_{ф.п} = Q_{ф.п.}/T_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.}/T_{ф.п.}$$

де $\Delta H_{ф.п.}$ – теплота фазового переходу;
$T_{ф..п.}$ – температура фазового переходу.

Ентропія змішування

$$\Delta S = -R(x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2)$$

Зміна енергії Гіббса внаслідок процесу, який відбувається за сталої температури

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

Фундаментальне рівняння для відкритих систем

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Рівняння ізотерми хімічної реакції

$$\Delta G_{т,р} = \Delta G^{\circ} + RT\ln \Pi(a_i')^{vi}$$

$$\Delta G^0_{т,р} = -RT\ln K_a$$

де

$$K_a = \frac{a_D^{\nu_D} a_E^{\nu_E}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

$$\Delta G_{т,р} = -RT\ln K_a + RT\ln \Pi(a_i')^{vi}$$

Зв'язок між різними формами константи рівноваги

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

де Δν – зміна кількості моль газоподібних реагентів внаслідок реакції.

$$K_{\tilde{p}} = K_p \cdot (1/p^o)^{\Delta\nu}$$

$$K_a = \frac{a_D^{\nu_D} a_E^{\nu_E}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = \frac{c_D^{\nu_D} c^{\nu_E}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \cdot \frac{f_D^{\nu_D} f_E^{\nu_E}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}}$$

Рівняння ізобари хімічної реакції

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + const$$

Для біохімічної реакції

$$\Delta G'_{спостер} = - RT\ln K_{спостер}$$

Рівняння Клапейрона - Клаузіуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{Ф.П}}{T_{Ф.П}\Delta V_{Ф.П}}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{пл}\Delta V_{пл}}{\Delta H_{пл}}$$

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{вип}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{вип}}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H_{вип}}{R}\frac{(T_2 - T_1)}{T_2T_1}$$

Масова частка розчиненої речовини

$$w_i = \frac{m_i}{m_p}.$$

Молярна концентрація

$$c = \frac{n_2 \cdot 1000\rho}{n_1 M_1 + n_2 M_2}$$

де ρ – густина розчину.

Моляльність розчину

$$m = \frac{n_2 \cdot 1000}{n_1 M_1}$$

Молярна частка компоненту розчину

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$ Завжди $\sum x_i = 1$

Закон Рауля

$$p_i = p_{0i} \cdot x_i^p$$

$$\frac{p_{01} - p_1}{p_{01}} = x_2$$

$$p_2 = K_Г \cdot x_2,$$

де $K_Г$ – коефіцієнт (константа) Генрі;

Рівняння Шредера

$$\ln x_2^{нас} = -\frac{\Delta H_{пл}\left(T_{пл} - T\right)}{RTT_{пл}}$$

Закон Фіка

$$\frac{dn}{dt} = -Ds\frac{dc}{dx}$$

де dc/dx – градієнт концентрації у напрямку дифузії.

Рівняння Ейнштейна для дифузії

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} = \frac{k_Б \mathrm{T}}{6\pi\eta \mathrm{r}}$$

Підвищення температури кипіння розчину неелектроліту

$$\Delta \mathrm{T}_{\text{кип}} = \mathrm{K_e} \cdot \mathrm{m}$$

де

$$K_e = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta \mathrm{H}_{вип} 1000}$$

Підвищення температури кипіння розчину електроліту

$$\Delta \mathrm{T}_{\text{кип.}} = \mathrm{K_e} \cdot \mathrm{m} \cdot \mathrm{i}$$

де i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

$$\mathrm{I} = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

Зниження температуру замерзання розчину

$$\Delta \mathrm{T}_{\text{зам}} = \mathrm{K}_{\text{кр}} \cdot \mathrm{m}$$

Осмотичний тиск розчину неелектроліту

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}} \cdot \ln \frac{p_1}{p_{01}} = \frac{RT}{\overline{V}} \cdot \left(-\ln x_1\right)$$

$$\pi = \mathrm{c\ RT}$$

Практичний коефіцієнт розподілу

$$K = \frac{c_2^{(11)}}{c_2^{(1)}}$$

$$K = \frac{c_2^{(11)}}{\left(c_2^{(1)}\right)^n}$$

Невитягнутий залишок після першого екстрагування

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V}$$

Невитягнутий залишок після n операцій екстрагування

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV_1} \right)^n$$

Склад насиченої пари над ідеальним розчином

$$x_2^{\text{п}} = p_2/(p_1+p_2) = p_{02} \cdot x_2 / (p_{01} \cdot x_1 + p_{02} \cdot x_2)$$

Співвідношення компонентів у паровій фазі над сумішшю взаємнонерозчинних рідин

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{p_{02} M_2}{p_{01} M_1}$$

де m_1 і m_2 - маса висококиплячого компонента і води відповдно.

$$\gamma'_{\pm} = \left(\gamma'^{\nu+}_{+} \cdot \gamma'^{\nu-}_{-} \right)^{1/\nu}$$

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu+} \cdot m_-^{\nu-} \right)^{1/\nu} = \nu_{\pm} \cdot m$$

де m_+, m_- - моляльна концентрація катионів і аніонів, відповідно;
$m_+ = \nu_+ m$, $m_- = \nu_- m$;

$$a_{\pm} = \gamma'_{\pm} m_{\pm} = \gamma'_{\pm} \nu_{\pm} \cdot m$$

$$\lg \gamma'_{\pm} = -A \left| Z_+ \right| \cdot \left| Z_- \right| \sqrt{I'}$$

де $\gamma'_{\pm}$ - середній моляльний коефіцієнт активності електроліту;

А - константа, яка залежить від температури та діелектричної проникності розчинника. Зокрема, для води при температурі 25ºС А=0,51.

Для розведених водних розчинів $I' \approx I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$.

$$\chi = 1000\ \alpha \cdot c\ F(u_+ + u_-)$$

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$$

$$Fu_+ = \lambda_+ \ \text{і}\ Fu_- = \lambda_-$$

$$\lambda_\infty = F(u_{+\infty} + u_{-\infty}). = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$$

де $\lambda_{+\infty}$ і $\lambda_{-\infty}$ - рухливості іонів у нескінченно розведеному розчині.

$$f = \frac{u_+ + u_-}{u_{+\infty} + u_{-\infty}} \ -$$

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty$$

$$\lambda = \lambda_\infty - h \cdot \sqrt{c}$$

де h – коефіцієнт, який можна визначити експериментально.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \Pi \left(a_i'\right)^{\nu_i}$$

де E^0 - стандартна ЕРС електрохімічного елементу, тобто ЕРС за активностей всіх реагентів, рівних одиниці, так, що $\ln \Pi(a_i')^{\nu_i} = 0$.

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{\text{Re}\,d}}$$

$$\Delta H = - zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right)$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = -0{,}059\, pH$$

$$\varphi_{Pt\left|C_6H_4O_2,C_6H_4(OH)_2,H^+\right.} == \varphi^0 - 0{,}059 \lg a_{H^+}.$$

$$\varphi_{СКЛ} = const + \frac{RT}{F} \cdot 2{,}3 \lg a_{H^+} = const - 0{,}059\, pH$$

$$\overline{w} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{c_{t_2} - c_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

$$w_i = \pm \frac{dc_i}{dt}$$

де w_i – швидкість реакції за *і-тою* речовиною, моль/(м^3·с) або моль/(дм^3·с);

c_i - концентрація *і-тої* речовини в даний момент часу, моль/м^3, або моль/дм^3;

t – час, с.

$$w = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

де ν_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції (для вихідних речовин стехіометричні коефіцієнти вважаються негативними).

$$w = kc_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

$$k = \frac{1}{t} \frac{(c_0 - c)}{c_0 c}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

$$k = \frac{(c_0 - c)}{t}$$

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = k_0 e^{-E_a / RT}$$

де k_0 – константа інтегрування, передекспоненціальний множник.

$$E_A = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E_A}{RT}$$

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^n$$

де $n = (T_2 - T_1) /10$.

$$t_{298} = 2^n \cdot t_T$$

$$W_{ког} = 2\sigma_{р\text{-}г}$$

$$W_{ад} = \sigma_{т\text{-}г} + \sigma_{р\text{-}г} - \sigma_{т\text{-}р}$$

$$\cos\theta = \frac{W_{ад} - \sigma_{р-г}}{\sigma_{р-г}}$$

$$W_{ад} = \sigma_{р\text{-}г} \cdot (1 + \cos\theta),$$

$$\Delta p = p^{\alpha} - p^{\beta} = \pm 2\sigma / r$$

$$p^r = p^s \cdot \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RTr}\right),$$

де p^r і p^s - тиск насиченої пари над краплею з радіусом r і тиск насиченої пари над плоскою поверхнею відповідно.

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)$$

$$\Gamma = \Gamma_{max}\frac{Kc}{Kc+1}$$

Для визначення констант Γ_{max} і K рівняння Легмюра перетворюють на лінійну залежність, наприклад, у вигляді:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}K} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \cdot c$$

$$s_1 = s_м^0 / N_A = 1/(\Gamma_\infty \cdot N_A),$$

де Γ_∞ - величина максимальної адсорбції, яка визначається кількістю моль адсорбованої речовини на одиниці поверхні.

$$\delta = \Gamma_\infty \cdot V_м = (\Gamma_\infty \cdot M)/\rho$$

$$A = A_\infty \frac{Kp}{1+Kp}.$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{p}$$

$$\bar{x}_2 = \frac{Kx_2}{1+(K-1)x_2}$$

$$A = x/m = kc^{1/n},$$

де с – рівноважна концентрація розчину.

$$s_{пит} = 6 / d; \quad s'_{пит} = 6 / \rho d$$

- *дисперсність (D)* - величина, зворотна розміру частинки:

$$D = 1 / a,$$

де а – лінійний розмір частинки. Дисперсність вимірюють у $м^{-1}$.

$$I_p = F \frac{w^2}{\lambda^4} I_0 ,$$

де I_p, I_0 - інтенсивність розсіяного та падаючого світла відповідно;

ν - частинкова концентрація, тобто кількість частинок на одиницю об'єму дисперсної системи;

v - об'єм окремої частинки;

λ - довжина світлової хвилі;

F - функція від показників заломлення світла.

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 ,$$

де n_2 і n_1 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно.

$$\tau = F \frac{w^2}{\lambda^4} = F \frac{cv}{\lambda^4} \quad ,$$

де c = ν·v - об'ємна концентрація дисперсної фази, тобто доля об'єму, зайнята частинками дисперсної фази.

$$I_n = I_0 \cdot e^{-kcl} \quad ,$$

де k – коефіцієнт поглинання.

$$\lg I_0 / I_п = D,$$

Отже,

$$D = \varepsilon c l$$

$$I_n = I_0 \exp\left[-(\varepsilon + K')cl\right],$$

де K' - коефіцієнт фіктивної абсорбції, який залежить від розміру частинок.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi n\rho}}$$

$$v' = v''(h''/ h')$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 2.3 \cdot D \cdot \lambda^4}{4\pi cF}}$$

$$u = \frac{v(\rho - \rho_0)g}{B}$$

$$h = \frac{k_Б T \cdot \ln \frac{\nu_h}{\nu_0}}{v(\rho - \rho_0)g}$$

$$\pi = \frac{m_{заг} / m_0}{V \cdot N_A} RT = \nu \frac{RT}{N_A} = \nu k_Б T \quad ,$$

де $m_{заг}$ - загальна маса дисперсної фази;
m_0 - маса окремої частинки;
V - об’єм системи;
ν - частинкова концентрація;
$k_Б$ - константа Больцмана.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \cdot \sqrt{\frac{H}{t}} = k\sqrt{\frac{H}{t}} \quad ,$$

де k – величина стала для даної системи і умов досліду.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln\left(x_1 / x_2\right)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 t}}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2F^2 I}} = k\sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum c_{0i} z_i^2}} \quad ,$$

де ε – відносна діелектрична проникність середовища;

ε_0 - діелектрична проникність вакууму, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

F – число Фарадея; F = 96485 Кл/моль;

$I = 1/2\sum c_{0i} z_i^2$ – іонна сила розчину, визначена за теорією Дебая – Гюккеля (c_{0i} – концентрація іонів і-того виду , моль/м^3; z_i – заряд і-того виду іонів);

k – коефіцієнт, який містить фізичні константи; $k = 8{,}89 \cdot 10^{-11}$.

$$u = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta E}{\eta} \quad ,$$

де u – лінійна швидкість руху фаз;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

ζ - електрокінетичний потенціал;

E – напруженість електричного поля;

η – в'язкість дисперсійного середовища.

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 E}$$

$$\zeta = \frac{\eta v \chi}{\varepsilon \varepsilon_0 I} ,$$

де χ – питома електрична провідність середовища;

v - об'ємна швидкість руху середовища;

I – сила струму.

$$\gamma = \frac{c_{ел} \cdot \mathrm{V_{ел}}}{\mathrm{V_{золю}}}$$

$$\mathrm{k} = 4\pi \mathrm{D}\rho = 8\pi \mathrm{DR}\ ,$$

де D –коефіцієнт дифузії;

ρ – відстань між центрами дисперсних частинок у момент зіткнення;

R – радіус сфери притягання.

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t}$$

$$\frac{1}{\sum \nu} = \frac{1}{\nu_0} + \frac{1}{\nu_0 \theta} \cdot t$$

$$\theta = \frac{3\eta}{4k_Б T \nu_0}$$

$$\varphi_{0,крит} = \sqrt{\mathrm{const}_1 \frac{\mathrm{A}}{\varepsilon\lambda}}\ ,$$

де A - стала молекулярних сил притягання;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

λ - товщина дифузного шару.

$$\gamma = const_2 \frac{\varepsilon (k_Б T)^3}{A^2 e^6 z^6}\ ,$$

де A - стала молекулярних сил притягання;

ε – відносна діелектрична проникність середовища;

e – заряд електрона;

z – заряд іона - коагулятора.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$$

де α_{max} , α_t – граничний (максимальний) ступінь набухання та ступінь набухання за час *t*, відповідно.

$$\eta=\eta_o(1+\alpha\varphi)$$

де φ - об'ємна частка дисперсної фази;

α - коефіцієнт, який залежить від форми частинок (для сферичних α=2,5).

$$\eta_{пит} = KMc,$$

де $\eta_{пит}$ - *питома в'язкість*, $\eta_{пит} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$;

К – константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику;

М – молекулярна маса полімеру.

$$\eta_{пр} = \eta_{пит} / c = KM$$

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \ ,$$

де М - молекулярна маса полімеру;

К і α – коефіцієнти, сталі для даного гомологічного ряду полімеру і розчинника.

$$P = P_Б + \eta' \dot{\gamma} \ ,$$

де $P_Б$ –гранична напруга зсуву за Бінгамом, яку знаходять екстраполяцією врямої ВС на вісь абсцис;

η' - пластична в'язкість.

$$ctg\alpha = \frac{P - P_Б}{\dot{\gamma}} = \eta'$$

Додаток 2

Значення деяких фундаментальних сталих		
Назва	Позначення	Значення в СІ
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1{,}6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Електрична стала	ε_0	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}$ Ф·м$^{-1}$
Елементарний заряд	e	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Маса електрона	m_e	$9{,}10953 \cdot$Ю$^{-31}$ кг
Молярний об'єм ідеального газу	$V_0 = RT_0/p_0$	22,4138 л·моль$^{-1}$
Нормальна атмосфера	p	101325 Па
Стала Больцмана	$k = RN_A^{-1}$	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$
Стала Планка	h	$6{,}62618 \cdot 10^{-34}$Дж·с
Універсальна газова стала	R	8,31441 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$6{,}02204 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Число Фарадея	F	96484,56 Кл·моль$^{-1}$
Швидкість світла у вакуумі	c	$2{,}99792 \cdot 10^{8}$м·с$^{-1}$

Додаток 3

Множники і префікси для утворення десяткових кратних і дольних одиниць		
Мега	М	10^6
кіло	к	10^3
гекто	г	10^2
деці	д	10^{-1}
санті	с	10^{-2}
мілі	м	10^{-3}
мікро	мк	10^{-6}
нано	н	10^{-9}

Додаток 4

Знаки деяких математичних дій	
a, поділене на *b*	$\frac{a}{b}; a/b; ab^{-1}$
абсолютна величина	$\lvert a \rvert$
модуль числа *a* в ступені *n*	a^n
знак добутку	Π
знак суми	Σ
знак різниці	Δ
десятковий логарифм *a*	lg a
корінь квадратний з *a*	$\sqrt{a}; a^{1/2}$
корінь *n*-ого ступеня з *a*	$\sqrt[n]{a}; a^{1/n}$
натуральний логарифм *a*	ln *a*
границя	lim
границя *f(x)* при *x*, що прямує до *a*	$\lim_{x \to a} f(x)$
відсоток	%
середнє значення *a*	$\langle a \rangle; \overline{a}$
експонента *a*	exp *a*, e^a

Додаток 5

Грецький алфавіт

$A\ \alpha$	альфа	$N\ \nu$	ні(ню)	$H\ \eta$	ета	$T\ \tau$	тау
$B\ \beta$	бета	$\Xi\ \xi$	ксі	$\theta\ \theta$	тета	$Y\ \upsilon$	іпсилон
$\Gamma\ \gamma$	гамма	$O\ o$	омікрон	$I\ i$	йота	$\Phi\ \varphi$	фі
$\Delta\ \delta$	дельта	$\Pi\ \pi$	пі	$K\ \kappa$	каппа	$X\ \chi$	хі
$E\ \varepsilon$	епсилон	$P\ \rho$	ро	$\Lambda\ \lambda$	ламбда	$\Psi\ \psi$	псі
$Z\ \zeta$	дзета	$\Sigma\ \sigma\ \varsigma$	сігма	$M\ \mu$	мі(мю)	$\Omega\ \omega$	омега

Додаток 6

Математичні формули

Алгебра (факторіал)	**Натуральний і десятковий логарифми**
$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot n$ $0! = 1$	$\log_a(MN) = \log_a M + \log_a N$ $\log_a(M/N) = \log_a M - \log_a N$ $\log_a(N^k) = k \cdot \log_a N$ $\log_a \sqrt[k]{N} = \frac{1}{k} \log_a N$

Додаток 7

Знаходження коренів квадратного рівняння (x_1; x_2)	**Окремі випадки логарифмів**
$x^2 + px + q = 0$ $x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$ $ax^2 + bx + c = 0$ $x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$	а) десятковий логарифм, якщо a = 10, позначається logN або lgN; б) натуральний логарифм, якщо a = e = 2,718228; позначається lnN співвідношення між ними: $\ln N = \frac{\log N}{\log e}$ $\ln N = 2{,}3 \cdot \lg N$

Додаток 8

Математичні середні значення	
Середнє арифметичне	Середнє квадратичне
$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n}{n}$	$\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \ldots + x_n^2}$

Додаток 9

Площі та обсяги фігур	**Похідні**
куб $S = 6a^2$, $V = a^3$, a – довжина ребер куля $S = 4\pi R^2$, $V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1}{3}RS$, R – радіус кулі	$c' = 0$ $x' = 1$ $(\ln x)' = 1/x$ $\left(\frac{1}{x}\right)' = -\frac{1}{x^2}$; $(x^a)' = ax^{a-1}$; $(e^x)' = e^x$; $(\ln x)' = 1/x$ $(x^a)' = ax^{a-1}$ $(e^x)' = e^x$

Додаток 10

Невизначені інтеграли
$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$, якщо $n \neq -1$; $\int e^x dx = e^x + c$; $\int \frac{1}{x} dx = \ln\lvert x\rvert + c$ $\int \frac{1}{x} dx = \ln\lvert x\rvert + c$ $\int e^x dx = e^x + c$

Відповіді до задач

Наведені відповіді до найбільш складних задач

Тема 1
1. 7794 і 5567 кДж. 2. $2{,}3\cdot10^{-3}$ кДж; ≈ 150 г. 3. 4,42 кг; ≈ 39º. 4. 43,1 кДж.
5. -1545,18; -154,22 кДж. 7. -14672,4 Дж/моль. 8. -32 кДж. 9. -1370 кДж/моль.
10. -891,5 кДж/моль. 11. 78,7 кДж/моль. 12. 30875 кДж. 13. -324,84 кДж/моль.
17. -142,92 кДж. 18. 28,25 кДж/моль. 19. 110,18 кДж/моль.

Тема 2
1. 30,26 і 112 Дж/(моль·К). 2. 56,1 Дж/К. 3. 395,88 Дж/К. 4. 0,191 і 0,419 моль; 0,304 моль. 5. 0,0035. 6. Так. 7. -14754, 8 Дж. 8. Вправо. 9. $5{,}164\cdot10^{-8}$ $дм^3$/моль. 10. -452,5 кДж. 11. 41358 Дж. 12. -6010,3 Дж. 13. 0,046. 14. 4,52.
15. Ні.

Тема 3
2. 60,78 кПа. 3. 60,48 кДж/моль. 4. 1,244 мм рт.ст. 5. 43,367 кДж/моль; 91,68 Дж/(моль·К). 6. 12º С. 7. 42438 Дж/моль; 120 Дж/(моль·К) 8. 1248 К; 453 Па; 12,997 кДж/моль. 9. 33,02 кДж/моль. 10. $\Delta H_{вип.}$=42240-39,9 Т Дж/моль; 93,64 Дж/(моль·К).

Тема 4
1. 0,0285; 0,9715. 2. 182 г/моль; $C_9H_{13}O_3N$. 3. 54,5%; 61,0%. 4. 10,8 $дм^3$.
5. $7{,}8\cdot10^5$ Па. 6. Ні. 7. 48945 г/моль. 8. 13,8г. 9. 3166,28 Па. 10. 7156,1 Па.
11. 0,0376. 12. 0º С; 500 $см^3$. 13. 3. 14. 1,33; 0,0105. 15. 0,43; 0,26. 16. 708,8 Дж/моль. 17. 0,88 г/$дм^3$. 18. $4{,}6\cdot10^{-3}$г. 19. 45,45 г. 20. 0,0527; 0,579 і 5,85 $дм^3$.
21. 2 рази.

Тема 5
1. 0,00889; 0,0106; 0,00963. 2. 217 Ом·м; 3,9. 3. 58%. 4. 0,496. 5. $112{,}1\cdot10^{-4}$ См·$м^2$. 6. $88{,}58\cdot10^{-4}$ См·$м^2$. 7. 4,559; $0{,}27\cdot10^5$ Па. 8. $139{,}99\cdot10^{-4}$ См·$м^2$.
9. -0,198º С. 10. 0,245 г. 11. 1,1245 В. 12. 0,7289 В. 13. Не буде. 14. 0,686.
15. 0,655. 16. 0,033; $5{,}1\cdot10^{-4}$ моль/$дм^3$. 17. $1{,}75\cdot10^{-5}$. 18. 0,3610; 0,435 моль/$дм^3$.
19. 8,74; $6{,}2\cdot10^{-6}$ моль/$дм^3$. 20. 0,0274 В.

Тема 6
1. 12,6 діб. 2. 0,91. 3. 0,0051 год. 4. 64; $1{,}157\cdot10^{18}$. 5. 53,5 доби. 6. 0,0028; 0,0026; 0,0017 моль/($дм^3$·хв). 7. 0,0264 моль/($м^3$·с). 8. 0,05 моль/($дм^3$·с); 4 с.
9. 2,91; 10%. 10. 52,882 кДж/моль; 1,28. 11. 4,3. 12. 53,8 доби. 13. 15,14 діб.

14. 0,64 і 0,18 мг. 15. 0,0099 М; 5,54 год. 16. 1,7. 17. 17,54 хв. 18. 100%; 25% і 58%. 19. 130,64 кДж/моль. 20. $4 \cdot 10^{-5}$с.

Тема 7
1. 16,5 рази. 2. $5{,}78 \cdot 10^{-25}$ м^3. 3. $1{,}9 \cdot 10^{6}$ Па. 4. $1{,}15 \cdot 10^{7}$ Па. 5. 89%. 6. 2335 Па.
7. 28,6 мкм. 8. $76{,}1 \cdot 10^{2}$ Па. 9. 1,0106; 1,11; 2,86. 10. 98,95%; 89,97%.
11. 171 мДж/м^2; -779 мДж/м^2. 12. $6 \cdot 10^{-9}$ м. 13. $2{,}1 \cdot 10^{-20}$ м^2. 14. 1555,7 мг.
15. 65 мДж/м^2. 16. 0,28 нм^2. 19. $3{,}54 \cdot 10^{-3}$ моль/м^2. 20. $2{,}8 \cdot 10^{-21}$ м^2. 21. 1335,7 мг.
23. 0,412 дм^3. 24. 0,46 нм^2. 25. 5,5 ммоль/г; $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ дм^3/моль. 26. 612; 735 кг.
27. 6,7 кг. 28. 0,05 моль/кг; $0{,}06 \cdot 10^{-3}$ Па$^{-1}$. 29. 29 моль/кг. 30. 2,46 ммоль/см^3; 0,446.

Тема 8
1. $93{,}4 \cdot 10^{6}$. 2. 0,938 нм; 115. 3. 0,075 Дж/м^2. 5. 0,84 мкм$^{-1}$. 6. $1{,}07 \cdot 10^{-12}$ м^2/с.
7. 183,5 нм. 8. 0,997. 9. $0{,}24 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-12}$ м^2/с. 10. $0{,}74 \cdot 10^{-4}$ м/с. 11. $8{,}5 \cdot 10^{-8}$ м.
12. 1нм. 13. 0,087. 14. 0,058 м. 15. $7{,}17 \cdot 10^{-11}$ м^2/с. 16. 27,2 Па. 17. 279,95 Па.

Тема 9
1. 7,3 нм. 2. 0,031 В. 3. 0,87 В. 4. 0,0025 м. 5. 0,007 м. 7. 60 разів.
9. $14 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3. 11. $1{,}47 \cdot 10^{11}$. 13. $0{,}62 \cdot 10^{-17}$ м^3/с. 15. 0, $024 \cdot 10^{15}$ дм$^{-3}$.
16. 0,32 с. 17. 900с. 18. 22,1 с. 19. $k_T = 3{,}14 k_э$. 22. 19,74м$^{-1}$. 23. 48с. 24. 33с.
Тема 10
2. $2{,}15 \cdot 10^{-12}$ м^2/с. 3. 1,97мкм. 4. 69 хв. 5. 8,52 см^3. 6. 347 Па.

Тема 11
1. 0,17 м^2/кг. 2. 0,017 % (мас.).

Література

Для засвоєння теоретичного матеріалу рекомендуються наступні підручники.

1 Семененко С.В., Потапенко Е.В.Фізична та колоїдна хімія: Підручник для студентів вищих навчальних закладів – Луганськ: Вид-во «Ноулідж», 2013 – 339 с.

2 Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия М.: Высшая школа, 1988; 2000

3 Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. – Х.: Прапор, Видавництво УкрФА, 1999. – 368с.

4 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.-2-е изд., перераб. и доп.-М.: Химия, 1988.- 464 с.

5 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии.-М.: Химия, 1976.-512 с.

6 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.-Л.: Химия, 1984.-368 с.

7 Гомонай В.І. г-64 Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: НАВА Книга, 2007. – 496с.

8 Колоїдна хімія: Підручник / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, С.В. Єльцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко; За ред. М.О. Мчедлова-Петросяна; Худож.-оформлювач С. І. Правдюк. - Харків: Фоліо, 2005. - 304 с.

9 Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия М.: «Мир», 1978. – 645 с.

Для підготовки до практичних занять рекомендується користуватися також наступними посібниками:

10 Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии -М.: Высшая школа, 1983,1991

11 Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. В.И.Барановой- М.: Высшая школа, 1989. – 289 с.

12 Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского.-М.: Химия, 1986.-216 с.

13 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.-8-е изд., перераб.-Л.: Химия, 1983.-231 с.

ЗМІСТ

	Передмова	3
	Основні фізико-хімічні величини, які використовуються в курсі фізичної і колоїдної хімії	5
Тема 1	Перший закон термодинаміки і термохімія (6 год.)	7
Тема 2	Другий закон термодинаміки і хімічні рівноваги (6 год.)	15
Тема 3	Властивості твердих тіл. Фазові переходи (2 год.)	25
Тема 4	Теоретичні основи розчинення. Властивості розчинів неелектролітів (10 год.)	30
Тема 5	Властивості розчинів електролітів. Електрохімія (4 год.)	41
Тема 6	Хімічна кінетика і каталіз (6 год.)	56
Тема 7	Фізико-хімія поверхневих явищ. Адсорбційні рівноваги (6 год.)	61
Тема 8	Природа, класифікація, одержання та очищення колоїдних систем. Оптичні та молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем (6год.)	71
Тема 9	Електричні властивості, стійкість та коагуляція дисперсних систем (6 год.)	81
Тема 10	Ліофільні дисперсії (2 год.)	91
Тема 11	Мікрогетерогенні системи (2 год.)	95
Тема 12	Структуроутворення і структурно-механічні властивості дисперсних систем (2 год.)	96
	Додаток 1. Основні рівняння та формули	100
	Додаток 2. Значення деяких фундаментальних сталих	115
	Додаток 3. Множники і префікси для утворення десяткових кратних і дольних одиниць	115
	Додаток 4. Знаки деяких математичних дій	116
	Додаток 5. Грецький алфавіт	116
	Додаток 6. Математичні формули	117
	Додаток 7. Математичні формули	117
	Додаток 8. Математичні середні значення	117
	Додаток 9. Площі та обсяги фігур та їх похідні	118
	Додаток 10. Невизначені інтеграли	118
	Відповіді до задач	119
	Література	121