

СИБИРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ

## ХИМИЯ

### ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Программа, методические указания и задания  
контрольной и самостоятельной работ для студентов  
заочной формы обучения направлений

260800.62 «Технология продукции и организация общественного пи-  
тания»

110900.62 «Технология производства и переработки  
сельскохозяйственной продукции»

»

Новосибирск 2012

Кафедра технологии переработки сельскохозяйственной  
продукции и управления качеством

Физическая и коллоидная химия: программа, методические указания и задания контрольной и самостоятельной работ / [сост.: О.А. Полунина канд. тех. наук, доцент., Т.Г. Алифиренко ст. преп.]. – Новосибирск: НОУ ВПО Центросоюза СибУПК, 2012.

Рецензент: Е.И. Терах, канд. хим. наук, доцент

Программа, методические указания и задания утверждены и рекомендованы к изданию кафедрой, протокол от 25 мая 2012 г.

© Сибирский университет  
потребительской кооперации, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Общие положения.....	
Объем дисциплины и виды учебной работы по срокам обучения.....	
Содержание дисциплины.....	
Темы и их содержание.....	
Требования и правила оформления контрольной работы.....	
Методические указания и задания контрольной работы.....	
Задания контрольной работы.....	
Тема 3. Основы химической термодинамики и термохимии.....	
Тема 4. Химическая кинетика и катализ.....	
Тема 5. Химическое равновесие. Фазовое равновесие.....	
Тема 6. Свойства разбавленных растворов.....	
Тема 7. Электрохимия.....	
Тема 9. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем.....	
Тема 10. Поверхностные явления в дисперсных системах.....	
Тема 11. Электрокинетические свойства дисперсных систем.....	
Тема 12. Устойчивость дисперсных систем.....	
Тема 13. Микрогетерогенные системы.....	
Тема 14. Высокомолекулярные соединения и свойства их растворов.....	
Тема 15. Гели.....	
Задания для самостоятельной работы.....	
Список рекомендуемой литературы.....	
Основная литература.....	
Дополнительная литература.....	
Приложение.....	

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» включает в себя два логически-взаимосвязанных раздела, которые имеют важное значение в профессиональной подготовке будущих бакалавров в области технологии приготовления продукции общественного питания и технологии производства и переработки сельскохозяйственной продукции.

*Физическая химия* изучает общие законы, определяющие строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях. Она позволяет объяснять и предсказывать энергетику, направленность и условия протекания химических процессов, имеющих значение в технологии приготовления продуктов питания.

*Коллоидная химия* рассматривает дисперсные системы и поверхностные явления, возникающие на границе раздела фаз. Поскольку большинство сельскохозяйственной продукции и продуктов питания является дисперсными системами, то изучение законов коллоидной химии позволяет получить представление о процессах ее переработки.

**Целью** изучения дисциплины «Физическая и коллоидная химия» является получение студентами физико-химических и коллоидно-химических знаний, а также практических навыков, необходимых для квалифицированного решения профессиональных вопросов, возникающих в технологическом процессе производства и переработки сельскохозяйственной продукции и хранения продуктов питания.

**Задачами** дисциплины «Физическая и коллоидная химия» являются:

- изучение фундаментальных законов физической и коллоидной химии, способствующих более глубокому пониманию принципов химических, биохимических и технологических процессов, имеющих место в технологической цепи перерабатывающих производств;
- освоение методики расчета термодинамических и кинетических величин для определения направленности и условий протекания химических процессов; методов экспериментального определения основных физических и химических параметров процесса;
- изучение основных характеристик и особенностей дисперсных и микрогетерогенных систем (золь, суспензий, эмульсий, пен, аэрозолей), особых свойств поверхностных слоев и поверхност-

ных явлений;

- формирование у студентов практических навыков, необходимых для грамотного подхода к технологическим процессам получения и хранения продуктов питания.

Контрольная работа позволит студенту, более глубоко освоить изучаемый материал по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» и подготовиться к экзамену.

## ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНОЙ РАБОТЫ ПО СРОКАМ ОБУЧЕНИЯ (ЧАС)

Заочная форма обучения

Направление	110900.62 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции»	260800.62 «Технология продукции и организация общественного питания»	
Срок обучения, лет (года)	4,5	4,5	3,5
Курс	2		
Вид занятия			
Аудиторные занятия:	16	14	12
- лекции	6	6	4
- лабораторные	10	8	8
Самостоятельная работа	92	94	96
Контрольная работа	1	1	1
Общая трудоемкость	108	108	108
Вид итогового контроля	Экзамен	Зачет	Зачет

# СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

## Темы и их краткое содержание

### *Физическая химия*

#### *Тема 1. Введение в физическую химию*

Предмет физической химии. Переход от качественной интерпретации химических явлений к количественной оценке протекающих физико-химических процессов. Знание основ физической химии при изучении различных химических и физико-химических процессов, т.е. процессов, в ходе которых изменяется химический состав или структура веществ, определяет грамотное управление производством, переработкой и хранением товаров.

#### *Тема 2. Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния веществ*

Агрегатные состояния веществ: газообразное, жидкое, твердое. Особенности и характеристика их свойств. Понятия об идеальном и реальном газах. Уравнение состояния идеального газа. Газовая постоянная. Основные законы идеальных газов. Газовые смеси. Закон Дальтона. Жидкое состояние. Твердое состояние. Основные типы кристаллических решеток.

#### *Тема 3. Основы химической термодинамики и термохимии*

Предмет химической термодинамики. Основные термодинамические понятия: система, компонент. Термодинамические параметры системы. Первый закон термодинамики. Понятие внутренней энергии системы. Выражение первого закона термодинамики для изохорического и изобарического процессов. Термохимия как раздел химической термодинамики. Закон Гесса – основной закон термохимии. Следствия из закона Гесса, их практическое применение при расчете тепловых эффектов реакций. Факторы, влияющие на величину теплового эффекта реакции; закон Кирхгофа. Понятие о калорийности продуктов питания. Второй закон термодинамики. Понятие обратимости процесса. Теорема Карно-Клаузиуса и происхождение понятия энтро-

пии. Энтропия как связанная энергия системы. Знак изменения энтропии как показатель возможности протекания процесса. Общие представления о термодинамических потенциалах. Потенциалы Гиббса и Гельмгольца. Изменение термодинамических потенциалов – критерий направленности химического процесса.

#### *Тема 4. Химическая кинетика и катализ*

Скорость химической реакции, средняя и истинная. Закон действующих масс. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Классификация химических реакций. Порядок и молекулярность реакции. Константа скорости моно- и бимолекулярной реакции. Зависимость скорости реакции от катализатора. Гомо- и гетерогенный катализ, характеристика и особенности. Ферментативный катализ, его применение в переработке пищевых продуктов.

Понятия о фотохимических процессах и цепных реакциях.

#### *Тема 5. Химическое равновесие. Фазовые равновесия*

Понятие об обратимых и необратимых реакциях. Константа химического равновесия, способы ее выражения.

Изотерма химической реакции Вант-Гоффа. Зависимость константы равновесия от температуры. Смещение равновесия. Правило Ле-Шателье.

Понятие о гетерогенных системах, фазе, компоненте и степени свободы системы. Правило фаз Гиббса. Понятие о диаграммах состояния одно- и двухкомпонентных систем. Их практическое использование.

#### *Тема 6. Свойства разбавленных растворов*

Растворы – физико-химические системы. Классификация растворов. Молекулярно-кинетические свойства растворов: броуновское движение, диффузия, осмос, давление пара растворов, закон Рауля. Замерзание и кипение растворов. Перегонка жидких летучих смесей. Системы с отклонениями от закона Рауля. Азеотропные смеси. Законы Коновалова. Системы из двух несмешивающихся жидкостей. Пе-



регонка с водяным паром. Закон распределения и процесс экстракции.

### *Тема 7. Электрохимия*

Проводники первого и второго рода. Удельная и эквивалентная электропроводность. Абсолютная скорость и подвижность ионов. Закон Кольрауша. Понятие об электроде. Типы электродов, электродный потенциал. Уравнение Нернста. Гальванический элемент и его электродвижущая сила. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Водородный стандартный электрод, его назначение. Концентрационная и окислительно-восстановительная гальваническая цепь. Понятие об электролизе. Основные законы электролиза. Аккумулятор. Коррозия металлов. Виды коррозии и методы защиты металлов от коррозии.

### *Коллоидная химия*

#### *Тема 8. Введение в коллоидную химию*

Предмет коллоидной химии. Товары как коллоидные системы. Значение коллоидно-химических процессов в практике товароведения.

Понятие о дисперсных системах, их классификация. Особенности коллоидных систем, методы их получения и очистки.

Высокомолекулярные соединения (ВМС), сходство и различия растворов ВМС и дисперсных систем.

#### *Тема 9. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем*

Кинетические свойства дисперсных систем: броуновское движение, диффузия, осмос. Агрегативная и кинетическая устойчивость дисперсных систем. Оптические свойства. Эффект Фарадея – Тиндаля. Рассеяние света коллоидными системами, его механизм. Уравнение Рэлея, границы его применимости. Ультрамикроскопия, ее применение для изучения дисперсных систем.

## *Тема 10. Поверхностные явления в дисперсных системах*

Понятие о свободной поверхностной энергии дисперсных систем. Явление адсорбции, понятие об адсорбенте и адсорбтиве. Адсорбция на твердой поверхности. Влияние на адсорбцию различных параметров дисперсной системы. Изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Адсорбция на поверхности раздела жидкость–газ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), их дифильность. Правило Траубе–Дюкло, уравнение Гиббса и его анализ. Адсорбция электролитов, ее особенности. Иониты неорганические и органические. Использование адсорбции в технологии производства товаров и в методах очистки воды и растворов.

## *Тема 11. Электрокинетические свойства дисперсных систем*

Образование и строение двойного электрического слоя на поверхности дисперсной частицы. Мицеллярная теория строения коллоидной частицы. Термодинамический и электрокинетический потенциалы; факторы, определяющие их величину. Изоэлектрическое состояние и процесс перезарядки дисперсной частицы. Электропроводность дисперсных систем. Электроосмос и электрофорез.

## *Тема 12. Устойчивость дисперсных систем*

Понятия об агрегативной и кинетической устойчивости дисперсных систем и их зависимость от различных факторов. Коагуляция дисперсных систем как физический процесс. Влияние электролитов на скорость коагуляции. Порог коагуляции, правило Шульце-Гарди. Взаимная коагуляция зелей. Методы защиты дисперсных систем от процесса коагуляции. Примеры коагуляции дисперсных систем в производстве товаров.

## *Тема 13. Микрогетерогенные системы*

Особенности микрогетерогенных систем, методы их получения и классификации. Свойства эмульсий, пен, аэрозолей, порошков, суспензий и паст. Примеры микрогетерогенных систем в производстве продуктов питания.

## *Тема 14. Высокомолекулярные соединения и свойства их растворов*

Высокомолекулярные соединения (ВМС) в технологии производства продуктов питания. Классификация ВМС. Методы их получения и очистки. Фазовые состояния ВМС.

Набухание ВМС, степень и скорость набухания. Влияние различных факторов на процесс набухания; теплота и давление набухания. Явление набухания в технологических процессах получения продуктов питания.

Растворы ВМС, их молекулярно-кинетические свойства: диффузия, осмос. Нарушение устойчивости растворов ВМС: высаливание, коацервация, расслоение. Растворы высокомолекулярных электролитов – белков. Изоэлектрическая точка растворов белков. Денатурация белков.

## *Тема 15. Гели*

Понятие о гелях, их классификация. Хрупкие и эластичные гели. Получение гелей, их структурно-механические свойства. Явления тиксотропии и синерезиса в пищевых продуктах. Диффузия и периодичность химических реакций в студнях. Электропроводность студней. Студни как пищевые продукты.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ**

В соответствии с учебным планом студенты заочной формы обучения по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» выполняют контрольную работу на втором курсе.

Контрольная работа включает одиннадцать заданий, номера которых определяются согласно таблице по двум последним цифрам номера своего шифра.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не оценивается.

Без выполнения контрольной работы студент не допускается к итоговому контролю: зачету или экзамену.

Перед выполнением контрольной работы необходимо внимательно прочитать вопросы задания и методические рекомендации к ним, изучить рекомендованную литературу и строго соблюдать изложенные ниже правила выполнения и оформления работы.

### ***Требования к выполнению и оформлению контрольной работы***

1. Контрольную работу выполняют в отдельной тетради с пронумерованными страницами и полями для замечаний рецензента. Текст работы должен быть рукописным, почерк разборчивым, сокращения слов не допускаются.

2. Задания контрольной работы выполняют в порядке их нумерации, переписывают номер, название темы, номер задания, содержание вопросов (задач) и приводят ответы (решение).

3. При необходимости приводят уравнения реакций, расставляют в них коэффициенты и дают соответствующие пояснения.

4. Графики строят на миллиметровой бумаге и вклеивают их в тетрадь (располагают в соответствии с текстом).

5. В расчетных задачах необходимо написать нужные формулы и пояснить входящие в них величины, после чего выполняют вычисления, обосновывая каждое действие и соблюдая соответствие единиц системе СИ.

6. В конце работы приводится список использованной литературы, ставится подпись автора и дата выполнения работы.

7. Контрольную работу, не содержащую серьезных недочетов, рецензент подписывает с пометкой «К собеседованию», которое проводится в межсессионный период или во время сессии после того, как студент письменно ответит на все замечания рецензента.

**Таблица определения номеров заданий контрольной работы**

Номер варианта	Номера заданий										
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
<b>01</b>	1	11	21	30	38	54	75	78	89	91	101
<b>02</b>	2	12	22	33	39	55	66	79	87	92	102
<b>03</b>	3	13	23	28	40	56	57	60	80	93	103
<b>04</b>	4	14	24	35	41	57	68	72	83	94	104
<b>05</b>	5	15	25	33	42	58	67	77	82	95	105
<b>06</b>	6	16	26	36	43	59	63	74	83	96	106
<b>07</b>	7	17	22	29	44	60	69	79	84	97	107
<b>08</b>	8	11	30	31	45	51	61	71	85	98	108
<b>09</b>	4	9	24	32	46	52	62	73	87	99	109
<b>10</b>	10	19	34	35	47	57	63	72	88	100	110
<b>11</b>	6	11	26	37	48	58	64	75	89	92	103
<b>12</b>	1	12	21	33	49	53	65	76	90	94	105
<b>13</b>	3	13	23	32	50	59	66	73	89	96	107
<b>14</b>	4	14	28	36	41	51	67	71	86	98	109
<b>15</b>	5	15	29	36	42	52	68	76	87	99	110
<b>16</b>	6	16	25	30	43	53	69	74	86	100	101
<b>17</b>	7	17	27	37	47	52	70	72	85	93	104
<b>18</b>	1	18	31	34	40	50	71	77	84	95	106
<b>19</b>	9	19	25	36	41	51	72	74	83	97	108
<b>20</b>	11	20	28	34	48	55	65	73	82	99	110
<b>21</b>	2	12	22	31	49	57	67	74	81	100	101
<b>22</b>	1	13	23	37	46	52	61	75	80	93	102
<b>23</b>	4	14	27	32	46	59	76	79	87	95	103
<b>24</b>	3	15	25	30	44	51	61	78	85	97	104
<b>25</b>	6	16	26	33	45	54	63	76	84	99	106
<b>26</b>	5	19	29	35	42	55	65	75	85	98	108
<b>27</b>	8	18	28	34	43	52	62	74	84	97	109

## Продолжение

Номер варианта	Номера заданий										
<b>28</b>	7	20	30	32	41	58	63	73	83	96	104
<b>29</b>	10	11	25	38	45	52	65	72	85	94	105
<b>30</b>	9	13	23	37	39	57	61	71	81	92	107
<b>31</b>	12	14	34	37	47	53	70	76	86	91	109
<b>2</b>	11	21	24	34	40	54	69	79	89	93	101
<b>33</b>	2	12	22	36	42	52	68	72	82	95	103
<b>34</b>	6	13	29	39	44	54	67	74	84	92	105
<b>35</b>	4	16	24	31	46	56	66	76	86	99	107
<b>36</b>	1	15	28	33	48	61	66	70	80	100	109
<b>37</b>	3	18	26	32	50	54	64	76	83	95	110
<b>38</b>	17	21	22	30	52	63	68	78	88	97	104
<b>39</b>	2	20	23	31	38	62	65	75	85	99	106
<b>40</b>	5	17	29	39	41	53	61	76	82	100	108
<b>41</b>	7	19	27	35	41	51	61	71	81	92	110
<b>42</b>	3	18	28	34	43	59	62	72	84	94	101
<b>43</b>	10	20	25	35	45	58	69	79	89	95	104
<b>44</b>	6	17	26	36	47	57	66	70	86	96	106
<b>45</b>	1	16	24	39	49	56	65	71	85	97	105
<b>46</b>	4	15	21	33	51	60	63	72	82	98	107
<b>47</b>	3	14	23	43	53	54	65	73	87	99	108
<b>48</b>	2	13	27	38	48	55	68	78	88	100	110
<b>49</b>	12	19	29	42	52	59	69	77	89	92	109
<b>50</b>	2	11	22	39	46	56	65	75	86	94	107
<b>51</b>	10	12	22	31	41	51	62	76	81	96	105
<b>52</b>	9	16	25	30	40	57	65	73	84	98	103
<b>53</b>	8	17	29	48	50	54	64	75	82	99	101
<b>54</b>	7	18	28	41	58	59	69	79	89	92	102
<b>55</b>	6	14	24	49	51	53	65	74	85	97	104
<b>56</b>	5	13	23	33	42	59	65	75	85	91	101

Номер варианта	Номера заданий										
<b>57</b>	4	18	28	38	48	51	73	77	83	93	110
<b>58</b>	3	21	33	43	48	59	69	79	80	91	102
<b>59</b>	2	17	27	31	47	60	72	76	81	100	104
<b>60</b>	1	11	21	37	44	59	64	73	84	99	106
<b>61</b>	12	15	22	30	45	55	62	71	82	97	108
<b>62</b>	6	16	26	32	40	50	60	77	86	93	105
<b>63</b>	4	17	21	31	48	51	70	74	87	91	106
<b>64</b>	7	18	23	29	42	61	68	76	88	92	108
<b>65</b>	5	19	25	35	49	59	69	72	89	94	107
<b>66</b>	9	20	29	34	43	52	62	73	83	96	109
<b>67</b>	12	14	24	36	47	53	68	69	85	98	104
<b>68</b>	8	13	27	37	45	63	66	75	88	100	110
<b>69</b>	10	12	28	38	41	54	67	70	81	99	109
<b>70</b>	3	11	26	39	46	56	64	72	87	98	107
<b>71</b>	10	15	20	27	40	58	65	68	84	97	105
<b>72</b>	1	20	30	33	44	51	56	75	86	96	103
<b>73</b>	2	14	22	31	41	57	61	72	80	95	101
<b>74</b>	3	17	21	39	47	58	66	70	85	94	103
<b>75</b>	4	19	29	43	59	61	69	79	82	93	105
<b>75</b>	4	19	29	43	59	61	69	79	82	93	125
<b>76</b>	5	11	30	40	41	60	61	72	90	99	111
<b>77</b>	6	13	29	39	42	59	70	74	81	91	112
<b>78</b>	7	15	28	38	43	58	65	76	82	92	113
<b>79</b>	8	17	27	37	44	57	67	78	83	93	114
<b>80</b>	9	19	26	36	45	56	69	71	84	94	115
<b>81</b>	10	20	25	35	46	55	62	73	85	95	116
<b>82</b>	9	12	24	34	47	54	64	75	86	96	117
<b>83</b>	8	14	23	33	48	53	66	77	90	97	118
<b>84</b>	7	16	22	32	49	52	68	78	88	98	119

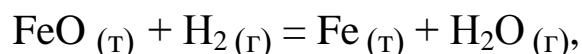
Номер варианта	Номера заданий										
<b>85</b>	6	18	21	31	50	51	70	79	81	99	120
<b>86</b>	5	11	23	33	41	60	69	76	89	100	121
<b>87</b>	4	20	25	35	43	53	68	71	82	101	122
<b>88</b>	3	19	27	37	45	55	67	72	88	102	123
<b>89</b>	2	18	29	39	47	51	66	73	83	103	124
<b>90</b>	1	17	22	32	49	57	65	74	87	104	125
<b>91</b>	3	16	24	34	42	59	64	75	84	105	126
<b>92</b>	5	15	26	36	44	52	63	76	86	106	127
<b>93</b>	7	14	28	38	46	54	62	77	85	107	128
<b>94</b>	9	13	30	40	48	56	61	78	90	108	124
<b>95</b>	2	12	21	31	50	58	70	79	83	109	130
<b>96</b>	4	11	22	32	49	60	61	74	85	110	129
<b>97</b>	6	17	23	33	48	51	62	76	87	91	128
<b>98</b>	8	18	24	34	47	52	63	78	89	92	127
<b>99</b>	10	19	25	35	46	53	64	79	82	93	126
<b>100</b>	1	20	26	36	45	54	65	71	84	99	125

## ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

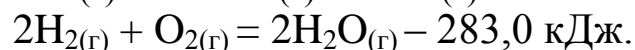
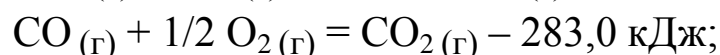
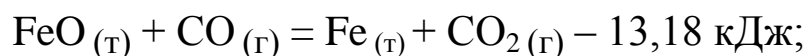
### Тема 3. Основы химической термодинамики и термохимии

#### Задания 1–10

1. Вычислите тепловой эффект реакции

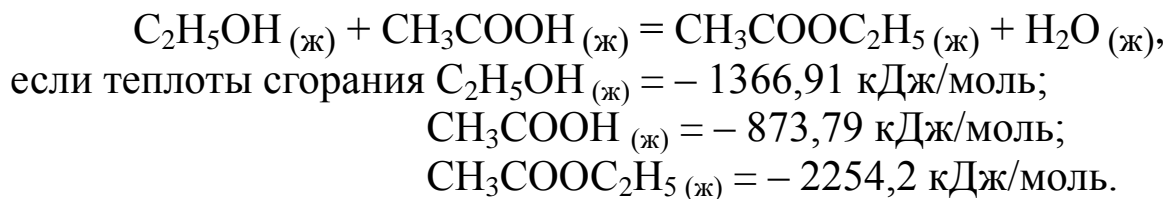


пользуясь следующими данными:



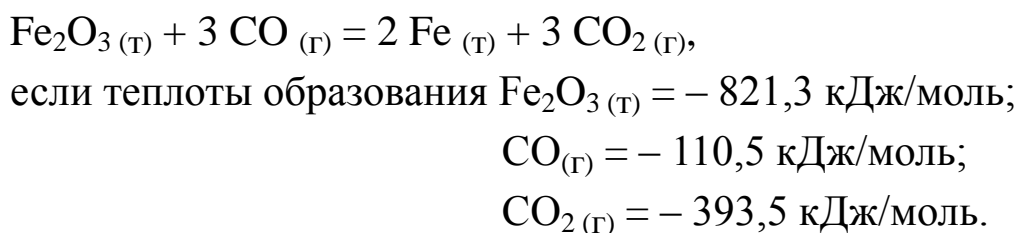


2. Определите тепловой эффект реакции

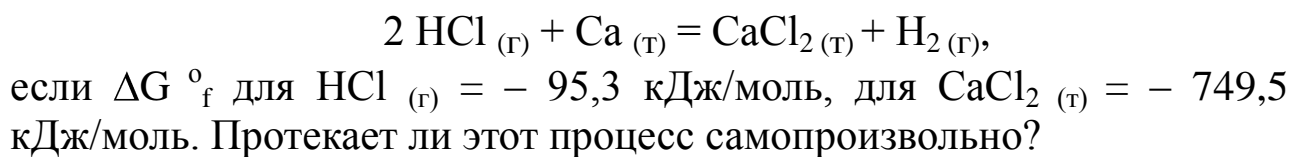


3. Вычислите  $\Delta G^\circ$  реакции  $\text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$  на основе значений стандартных теплот образования и энтропий соответствующих веществ. Может ли этот процесс протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

4. Рассчитайте тепловой эффект реакции при стандартных условиях:



5. Определите изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции



6. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала реакции  $\text{N}_2_{(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{NH}_4\text{NO}_2_{(\text{ж})}$  и дать заключение о направлении ее протекания при стандартных условиях, если  $\Delta G^\circ_f$  для  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -237,4$  кДж/моль, а для  $\text{NH}_4\text{NO}_2_{(\text{ж})} = -115,8$  кДж/моль.

7. Определите направление протекания реакции разложения  $\text{C}_6\text{H}_{12_{(\text{г})}} = 3 \text{C}_2\text{H}_4_{(\text{г})}$ , если  $\Delta G^\circ_f$  для  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  равно  $+402,1$  кДж/моль, а  $\Delta G^\circ_f$  для  $\text{C}_2\text{H}_4 = +68,1$  кДж/моль.

8. Определите возможность получения метана при  $40^\circ\text{C}$  по реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_2_{(\text{г})} = \text{CH}_4_{(\text{г})}$ .

9. Сделайте вывод о возможности использования реакции для получения аммиака в стандартных условиях:



10. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции  $\text{NH}_3_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$ .

## *Методические указания*

Химическая термодинамика описывает химические процессы, сопровождаемые выделением или поглощением теплоты и производством работы посредством исследования изменений энергетического состояния компонентов (т.е. изменение количества теплоты и работы) в процессе перехода из одного состояния (1) в другое (2). Она рассматривает, в частности, переход энергии от одних веществ к другим, энергетические эффекты химических процессов, а в итоге – устанавливает критерии направления и предела протекания любых химических процессов.

Химическая термодинамика позволяет рассчитать конечный результат – равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия ее проведения. Для биологических систем термодинамика позволяет оценить вероятность протекания процесса по тому или иному механизму, отбросив те из них, которые противоречат ее законам. Это способствует лучшему пониманию биологических процессов, протекающих, например, в продуктах питания.

Объектами исследования химической термодинамики являются тепловые балансы физико-химических процессов, фазовые (плавление, испарение, возгонка и др.) и химические равновесия. Поэтому определение тепловых эффектов реакций – одна из основных задач химической термодинамики. В то же время механизм и скорость протекания процессов термодинамикой не рассматриваются. Ее интересуют только свойства системы в исходном (1) и конечном (2) состояниях. Основана термодинамика на фундаментальных законах природы (постулатах), выведенных логическим путем.

Термодинамика оперирует понятиями со строго определенным смыслом. Так, если выделить из окружающей среды (с помощью реально существующих или воображаемых границ) вещество или совокупность взаимодействующих химических веществ и продуктов их взаимодействия, то вместе с конкретными параметрами в этом пространстве (концентрация веществ, температура, давление) выделенный объем будет называться *химической системой*. Вещества, образующие данную химическую систему, называются ее *химическими компонентами*.

Всякое изменение, происходящее в системе, и связанное с ним изменение хотя бы одного из свойств системы, будет называться *термодинамическим процессом*. Любая термодинамическая величина, которая может характеризовать процесс, называется *термодинамическим параметром* процесса. Например, при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 процесс может быть охарактеризован величиной изменения давления  $\Delta P$ , температуры  $\Delta T$ , объема  $\Delta V$  и т.д. (*здесь и далее по тексту знак «дельта» означает изменение величины при этом знаке*).

«Закрытые» системы веществом с окружающей средой не обмениваются, но возможны другие виды взаимодействия. В «открытых» системах может происходить обмен с окружающей средой веществом и энергией (пример – живой организм).

Обмен энергией между системой и окружающей средой количественно рассматривается с помощью понятий *теплота* и *работа*. Эти понятия применимы только к протекающим процессам, но не к конкретному состоянию системы, и являются возможными формами передачи энергии от одной системы к другой, т.е. осуществляются лишь при взаимодействии системы с внешней средой или с другой системой.

*Теплота* ( $Q$ ), или тепловой эффект процесса – это количественная характеристика энергии, которую система в ходе данного процесса получает (отдает) от окружающей среды. Теплота является формой передачи энергии, реализуемой путем изменения кинетической энергии теплового (хаотического) движения частиц (атомов, молекул и др.). Если процесс сопровождается переходом энергии от окружающей среды к системе, он называется *эндотермическим*, в противном случае – *экзотермическим*. Любая экзотермическая в прямом направлении реакция становится эндотермической, если она идет в обратном направлении, и наоборот.

*Работа* ( $A$ ), совершаемая системой, обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате которой преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе. Например, система может отдавать энергию в форме произведенной работы.

Сумма всех видов энергии, присущих данной изолированной системе (включая энергии движения и взаимодействия составляющих систему частиц – молекул, атомов, ядер, электронов), называется *внутренней энергией* системы ( $U$ ). Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, поэтому для расчетов используется

значение изменения  $\Delta U$  при переходе системы из одного конкретного состояния в другое. Она характеризует изменения в системе в процессе перехода ее от состояния 1 до состояния 2, проведенном при постоянном объеме.

Основой термодинамики являются первый и второй законы термодинамики (или первое и второе начала термодинамики).

*Первый закон термодинамики* применим к процессам, связанным с превращением теплоты и работы.

В соответствии с *первым законом термодинамики* (или, что то же, законом сохранения энергии) энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но разные ее виды переходят друг в друга. Отсюда также следует, что невозможно создать машину – вечный двигатель первого рода, без сообщения ей энергии.

Энергия, полученная системой в форме теплоты, может превращаться в работу, и наоборот, энергия, полученная в форме работы, – в теплоту.

Первый закон термодинамики может быть сформулирован также в следующем виде: в любом процессе приращение внутренней энергии системы  $\Delta U$  (в исходном состоянии система обладала внутренней энергией  $U_1$ , а в конечном –  $U_2$ ) равно количеству сообщаемой системе теплоты  $Q$  минус количество работы  $A$ , совершаемой системой, т.е.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad (5-1)$$

Изменение внутренней энергии не зависит от пути проведения процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Это означает, что внутренняя энергия является *функцией состояния*, и ее значение определяется только параметрами данного конкретного состояния, а не путями и самим процессом его достижения. Если система совершила круговой (циклический) процесс и вернулась в исходное состояние, то изменение ее внутренней энергии равно нулю, а значит и сумма балансов теплоты и работы равна нулю. *Теплота и работа* (имеется в виду любой вид работ: расширение газа, поднятие груза, перенос заряда, изменение поверхностного натяжения и др.), представляющие собой формы передачи энергии, *не являются функциями состояния системы, а зависят от пути проведения процесса*. По этой причине математически первый закон записывается в следующем дифференциальном виде:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (5-2)$$

( $\delta$  означает, что  $\delta Q$  и  $\delta A$  не являются полными дифференциалами). Например, для процесса, в котором совершается только механическая работа расширения газа, т.е.  $\delta A = P dV$ ,

$$dU = \delta Q - P dV \text{ (закрытая система)} \quad (5-3)$$

Для изохорного процесса, при  $V = \text{const}$  и  $dV = 0$ , следует, что  $\Delta U_V = Q_V$ , т.е. вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение  $U$  (здесь и далее по тексту нижние индексы  $V$ ,  $P$  или  $T$  при параметре имеют значение данного параметра соответственно при постоянном объеме, давлении или температуре в системе).

Для изобарного процесса, т.е., когда  $P = \text{const}$ , следует:

$$\Delta U_P = Q_P - P \cdot (V_2 - V_1),$$

или

$$Q_P = U_2 - U_1 + P V_2 - P V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) \quad (5-4)$$

В этом случае не вся теплота, подведенная к системе, идет на увеличение внутренней энергии. Часть ее расходуется, например, на работу расширения газа.

В термодинамике для удобства сумма  $U + P V$  обозначена буквой  $H$  и названа *энтальпией*. Тогда можно сказать, что

$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H_P$ , т.е. *теплота изобарного процесса равна изменению энтальпии*.

Из определения энтальпии также следует, что для процесса при постоянном давлении

$$Q_P = \Delta H_P = \Delta U_P + P \cdot \Delta V, \quad (5-5)$$

а при постоянном объеме

$$Q_V = \Delta U_V. \quad (5-6)$$

Энтальпия оказывается весьма удобной для анализа тепловых эффектов химических реакций.

*Термохимия*. Все химические реакции протекают с выделением или поглощением тепла и изучение тепловых эффектов реакций относится к одному из разделов физической химии – термохимии. Про-

явление тепловых эффектов при химических реакциях связано с разрывом одних химических связей и возникновением других. Разница в энергиях образующихся связей и тех, которые претерпели разрыв, проявляется в виде результирующего теплового эффекта данного химического процесса. Тепловой эффект реакции обычно относят к 1 моль конечного продукта.

Основой термохимии является **закон Гесса**: *Тепловой эффект химической реакции определяется только природой, составом и агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от возможных промежуточных химических стадий, т.е. от способа перехода от исходного состояния к конечному (при  $P$  или  $V = const$ ).*

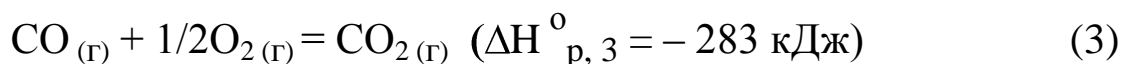
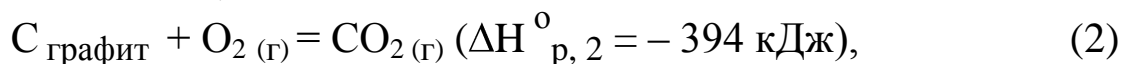
Неизвестные тепловые эффекты  $Q_p$  (где  $Q_p = \Delta H_p$ ) произвольных химических реакций можно рассчитать с использованием так называемых *термохимических уравнений*. Последние представляют собой обычные стехиометрические уравнения химических реакций, дополненные указанием агрегатного состояния всех веществ и численным значением теплового эффекта для данной реакции. Термохимическими уравнениями можно оперировать как уравнениями алгебраическими, т.е. складывать их, вычитать, умножать на постоянный множитель и др. Для нахождения неизвестной теплоты какой-либо заданной реакции производят операции комбинирования термохимическими уравнениями других подходящих реакций, для которых известны тепловые эффекты (берутся из таблиц). Результатом такой процедуры является получение конечного уравнения искомой реакции с уже найденным (при комбинировании привлеченных дополнительных уравнений) численным значением ее теплового эффекта.

*Пример 1.*

Рассчитать тепловой эффект ( $\Delta H_p^0$ ) для реакции



если известно, что



*Решение.*

Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1). Для этого вычтем из уравнения (2) уравнение (3) и получим уравнение (1) с тепловым эффектом реакции  $\Delta H_{p, 1}^{\circ}$

$$\Delta H_{p, 1}^{\circ} = \Delta H_{p, 2}^{\circ} - \Delta H_{p, 3}^{\circ} = -394 - (-283) = -111 \text{ кДж.}$$

Ответ:  $\Delta H_p^{\circ} = -111 \text{ кДж.}$

Тепловой эффект реакции может быть рассчитан также по теплотам образования исходных веществ и продуктов. *Стандартная теплота образования* – это тепловой эффект реакции образования одного моль данного вещества из соответствующих количеств простых веществ ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$  и др.), находящихся в агрегатных состояниях, устойчивых при *стандартных условиях*. Её обозначение –  $\Delta H_f^{\circ}$ , где f (formation) означает процесс образования одного моль сложного вещества. Отметим, что *стандартными условиями* являются давление  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и температура  $298 \text{ К}$ .

Следовательно, для любой химической реакции тепловой эффект равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении этой реакции (стандартные теплоты образования различных веществ приводятся в термодинамических справочниках), при этом условно принято, что теплоты образования простых веществ равны нулю

$$\Delta H_{p\text{-ции}}^{\circ} = \sum \Delta H_{f, \text{продуктов}}^{\circ} - \sum \Delta H_{f, \text{исходных}}^{\circ} \quad (5-7)$$

*Пример 2.*

Рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях



если  $\Delta H_f^{\circ}(CH_4) = -74,85 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(CO_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_f^{\circ}(CO) = -110,5 \text{ кДж/моль}$ .

*Решение.*

Зная стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов, рассчитываем тепловой эффект реакции

$$\Delta H_p^{\circ} = 2 \Delta H_f^{\circ}(CO) - \Delta H_f^{\circ}(CH_4) - \Delta H_f^{\circ}(CO_2);$$

$$\Delta H_p^{\circ} = 2(-110,5) - (-74,85) - (-393,51) = +247,36 \text{ кДж.}$$

Ответ:  $\Delta H_p^{\circ} = +247,36 \text{ кДж.}$

Таким образом, суть расчета теплового эффекта произвольной реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ основана на том, что исходные вещества и продукты реакции содержат одни и те же атомы, и поэтому они в принципе могут быть получены из одних и тех же простых веществ. Отсюда следует, что любая реакция может быть заменена двумя последовательными реакциями: реакция разложения исходных веществ на простые вещества и реакция образования продуктов реакции из простых веществ. Тепловой эффект первой из этих реакций равен теплоте образования исходных веществ, взятой с обратным знаком.

Важнейшим экспериментальным методом термохимии является метод сжигания (в калориметрической бомбе) в избытке кислорода навески вещества с измерением выделившейся теплоты и расчетом теплот сгорания.

*Теплотой сгорания* называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов для всех элементов, входящих в сжигаемое соединение.

Зная стандартные теплоты сгорания веществ, можно вычислить тепловой эффект любой химической реакции, т.е. здесь фактически может быть использован тот же расчетный прием, что и при вычислениях с использованием теплот образования

$$\Delta H_{p\text{-ции}}^{\circ} = \sum \Delta H_{c, \text{исходных}}^{\circ} - \sum \Delta H_{c, \text{продуктов}}^{\circ}, \quad (5-8)$$

где  $\Delta H_c^{\circ}$  – стандартная теплота сгорания вещества, кДж/моль.

*Пример 3.*

Рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях



если  $\Delta H_c^{\circ}(\text{CO}) = -283,0 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_c^{\circ}(\text{H}_2) = -241,84 \text{ кДж/моль}$ ;  
 $\Delta H_c^{\circ}(\text{CH}_4) = -802,32 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_c^{\circ}(\text{CO}_2) = 0 \text{ кДж/моль}$ .

*Решение.*

Зная стандартные тепловые эффекты сгорания исходных веществ и продуктов реакции, рассчитываем тепловой эффект реакции при стандартных условиях



$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_p &= \Delta H^{\circ}_c(\text{CH}_4) + \Delta H^{\circ}_c(\text{CO}_2) - 2 \Delta H^{\circ}_c(\text{CO}) - 2 \Delta H^{\circ}_c(\text{H}_2) = \\ &= -802,32 - 2(-283) - 2(-241,84) = +247,36 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Ответ.  $\Delta H^{\circ}_p = +247,36 \text{ кДж.}$

Тепловой эффект процесса зависит от температуры. В соответствии с *законом Кирхгофа* изменение теплового эффекта с температурой равно разности теплоемкости продуктов реакции и теплоемкости исходных веществ.

*Теплоемкостью* ( $C_p$ ) называется отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры. Для нахождения теплового эффекта  $\Delta H_2$  при температуре  $T_2$  надо знать  $\Delta H_1$  при температуре  $T_1$  и иметь данные по температурной зависимости теплоемкостей всех участников реакции в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Последние определяются экспериментальным путем и описываются эмпирическими уравнениями в форме степенного ряда.

Так, если разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ  $\Delta C_p = \text{const}$ , то

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1), \quad (5-9)$$

где  $\Delta H_2$  - линейная функция температуры.

*Калорийность пищевых продуктов.* Первый закон термодинамики является универсальным законом природы и полностью справедлив и для живых организмов. Термохимия позволяет составить баланс энергии для них, поскольку окисление конкретного вещества в живом организме или прямое сжигание этого же вещества в лабораторном калориметре дают практически одинаковые тепловые эффекты.

Продукты питания служат основным источником энергии для жизнедеятельности и основным источником тепла для поддержания необходимой температуры тела. Они окисляются в организме кислородом, поступающим из воздуха через легкие (переносчик – гемоглобин крови). Продукты окисления большей части водорода и углерода представляют собой преимущественно  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Азот в организме в основном превращается в мочевину –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Калорийность пищевых продуктов определяется их теплотой реакций сгорания и оценивается, как сказано выше, обычным экспериментальным методом термохимии - при помощи калориметра. Счита-

ется установленным, что человеку в сутки требуется в среднем такое количество пищи, общая теплота сгорания которой должна быть примерно равна 12552 кДж. Основным источником энергии из пищевых продуктов – жиры и углеводы. Калорийность (теплота сгорания) жиров при полном окислении – 38911 кДж/кг, а углеводов (сахар) – 17405 кДж/кг. Белки служат главным образом для роста и восстановления тканей и их требуется человеку в сутки около 50 - 100 г. Теплота сгорания белков составляет около 17573 кДж/кг.

*Второй закон термодинамики.* Этот эмпирический закон не имеет единой формулировки. Некоторые из используемых формулировок приведены ниже:

1. Невозможен самопроизвольный (естественный, спонтанный) переход энергии (в форме теплоты) от менее нагретого тела к более нагретому.

Перенос теплоты от холодного тела к горячему связан с компенсацией, т.е. с необходимостью дополнительной затраты работы, которая переходит в конечном счете в теплоту, поглощаемую горячим телом. Так, в домашнем холодильнике происходит перенос теплоты от предметов к деталям прибора, а затем и к воздуху. Этот перенос требует затраты электроэнергии. Процессы, реализация которых связана с компенсацией, называются *необратимыми*.

2. Невозможно создать вечный двигатель второго рода. Тепло океана, например, может быть в принципе превращено в работу (согласно первому закону термодинамики), однако только при наличии соответствующего холодильника (согласно второму закону термодинамики).

3. Даже при обратимом течении реакции в работу может перейти только часть теплоты процесса. Другая часть, не превращенная в работу, передается при этом от более нагретых к более холодным частям системы.

Применительно к химическим реакциям (при  $P, T = \text{const}$ ) это положение выражается следующим математическим образом

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \text{ или } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (5-10)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции, наблюдаемый при ее необратимом течении;

$\Delta G$  – изменение «свободной энергии Гиббса» или изменение изобарно-изотермического потенциала, т.е. это та максимальная часть

энергии системы, которая в данных условиях может превратиться в полезную работу. При  $\Delta G < 0$  реакция протекает самопроизвольно.

$\Delta S$  – энтропия. Энтропия является функцией конкретного состояния системы и не зависит от пути (например, какие промежуточные стадии проходит система при переходе из состояния 1 в состояние 2 для достижения нового состояния).

Произведение ( $T \cdot \Delta S$ ) – переносимое тепло ( $Q$ ), которое не может быть превращено в работу даже при обратимом ходе реакции (величина «связанной энергии»). Это произведение показывает количество внутренней энергии, теряемой системой *в форме теплоты*

$$T \Delta S = Q \text{ или } \Delta S = Q / T, \quad (5-11)$$

где  $\Delta S = S_2 - S_1$  – изменение *энтропии* системы при реакции, равное сообщенному системе теплу, деленному на абсолютную температуру, при которой система эту теплоту получает (отдает).

Кроме термодинамического потенциала – свободной энергии Гиббса  $G$  – в термодинамике в качестве вспомогательной функции для описания процессов большое значение имеет также и другой введенный термодинамический потенциал – «свободная энергия Гельмгольца»  $F$  или изохорно-изотермический потенциал:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (5-12)$$

Самопроизвольные процессы могут производить работу и равновесие наступает, когда эта возможность исчерпывается. Поскольку самопроизвольным процессам соответствуют отрицательные изменения  $\Delta F$  и  $\Delta G$ , то знак изменения функции  $G$  (при  $P, T = \text{const}$ ) или функции  $F$  (при  $V, T = \text{const}$ ) и будет показывать возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции. Если изменения этих функций для состояний системы 1 и 2 равны нулю, то система находится в равновесии. Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитывается так же, как и тепловой эффект реакции по стандартным теплотам образования веществ

$$\Delta G^{\circ}_p = \sum \Delta G^{\circ}_{f, \text{продуктов}} - \sum \Delta G^{\circ}_{f, \text{исходных}} \quad (5-13)$$

Для расчета  $\Delta S$  любой реакции надо из суммы энтропий образования продуктов вычесть сумму энтропий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для стандартных условий:

$$\Delta S^{\circ}_p = \sum \Delta S^{\circ}_f, \text{ продуктов} - \sum \Delta S^{\circ}_f, \text{ исходных} \quad (5-14)$$

4. Самопроизвольно (следовательно, необратимо) в изолированной системе могут протекать только те процессы, которые связаны с увеличением энтропии, т.е. система из менее вероятного состояния переходит в наиболее вероятное и достигает такого макроскопического состояния, которое соответствует наибольшему числу микроскопических состояний. Другими словами, процессы бывают самопроизвольными, когда конечное состояние может быть реализовано большим числом микросостояний и энтропия является мерой стремления системы к равновесию. Такие процессы должны сопровождаться увеличением энтропии.

Если для изолированных систем найденное значение  $\Delta S$  положительное ( $\Delta S > 0$ ), то это является признаком самопроизвольности процесса, т.е. осуществление процесса возможно.

При  $\Delta S < 0$  самопроизвольное (без внешних воздействий) осуществление процесса невозможно, т.е. невозможен переход тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой.

Для равновесного процесса –  $\Delta S = 0$ . Энтропия отличается от других параметров состояния системы ( $P, T, V$ ) тем, что ее численное значение и значения ее изменения не поддаются непосредственному измерению и могут быть получены только косвенным расчетным путем.

Можно сказать (принцип Больцмана), что энтропия – это мера вероятности пребывания системы в данном состоянии, а само содержание второго закона термодинамики обусловлено молекулярной природой и структурой вещества. Поскольку для неупорядоченного состояния термодинамическая вероятность (т.е. число микросостояний вещества, которым осуществляется макросостояние) всегда больше, чем для упорядоченного, то и энтропию, связанную с этой вероятностью, часто рассматривают как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества. Так, найдено, что значение энтропии увеличивается с ростом молекулярной массы в ряду веществ–аналогов; при реакциях, протекающих с увеличением числа молекул, при фазовых переходах от твердого к жидкому и от жидкого к газообразному состоянию и др.

Для неизолированной системы критерии возможности протекания процесса остаются теми же, но требуется знание общего изменения энтропии уже для новой термически изолированной системы, т. е. с учетом источника тепла.

Таким образом, критериями возможности самопроизвольного протекания процесса являются:

1.  $\Delta S > 0$  (изолированная система);
2.  $\Delta F < 0$  ( $V, T = \text{const}$ );
3.  $\Delta G < 0$  ( $P, T = \text{const}$ ).

Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса, это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен (например, фотосинтез в растениях идет только под воздействием солнечной энергии).

$\Delta G$  и  $\Delta H$  имеют размерность Дж (кДж)/моль (для продуктов питания кДж/кг);  $\Delta S$  – Дж/К·моль (энтропийная единица, э.е.); теплоемкость – Дж/К·моль.

Расчет  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  производится с использованием имеющихся в справочниках и приведенных к стандартным условиям значениям  $\Delta S^\circ_{298}$ ,  $\Delta G^\circ_{298}$  и  $\Delta H^\circ_{298}$  образования химических соединений.

#### *Пример 4.*

Рассчитать  $\Delta G^\circ$  реакции при стандартных условиях и определить возможность её протекания



если значение  $\Delta G^\circ_{\text{ф}}$  для ацетилена равно 209 кДж/моль, для углекислого газа равно –393,3 кДж/моль, а для жидкой воды равно –237 кДж/моль (для кислорода  $\Delta G^\circ_{\text{ф}} = 0$ ).

*Решение.*

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{р}} &= 2 \Delta G^\circ_{\text{ф}}(\text{CO}_2) + \Delta G^\circ_{\text{ф}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^\circ_{\text{ф}}(\text{C}_2\text{H}_2) = \\ &= 2(-393,3) + (-237) - 209 = -1232 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: Поскольку полученное значение  $\Delta G^\circ_{\text{р}} < 0$ , реакция может идти в прямом направлении.

При решении задач пользуйтесь стандартными значениями термодинамических величин, приведённых в табл. 1 Приложения.

## Тема 4. Химическая кинетика и катализ

### Задания 11–20

11. Рассчитайте изменение скорости химической реакции при повышении температуры от 293 до 373 К? Температурный коэффициент этой реакции равен 2.
12. Понятие о скорости химической реакции. Средняя и истинная скорости реакции. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.
13. Вычислите, при какой температуре следует проводить реакцию, если ее скорость при повышении температуры до 323 К увеличивается в 10 раз? Температурный коэффициент реакции равен 2,5.
14. Зависимость скорости химической реакции от температуры, правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент реакции.
15. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
16. Катализ гомогенный, гетерогенный. Механизм каталитических реакций. Ферментативный катализ.
17. Определите, как изменится скорость прямой и обратной реакции в равновесной системе  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  при увеличении объема газовой смеси в три раза.
18. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент реакции равен трем.
19. Определите, как изменится скорость реакции при повышении температуры на 60 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2.
20. Рассчитайте, как изменится скорость этой реакции при охлаждении этой системы от 120 до 80 °С, если температурный коэффициент реакции равен 2,5.

### *Методические указания*

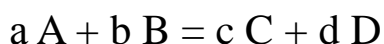
Учение о скоростях химических реакций называется химической кинетикой.

*Скорость химической реакции* характеризует развитие реакции во времени и определяется изменением концентрации любого из реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени. От скорости химической реакции зависит время достижения в системе равновесного состояния. Поскольку количества взаимодействующих исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции, то изменения концентраций всех ее участников пропорциональны друг другу (с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции). Скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, наличия катализатора, воздействия излучений и др. Для биологических систем характерным является протекание реакций с незначительными скоростями (например, гидролиз нуклеиновых кислот, полисахаридов, белков), поэтому направленное регулирование скорости биопроцессов – важнейшая задача для специалистов по технологии продуктов питания.

Скорость реакции, измеренная по изменению концентрации вещества за некоторый промежуток времени, называется *средней скоростью* ( $v = \Delta C / \Delta \tau$ ). Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени  $\tau$ . Чем меньше рассматриваемый интервал времени, тем ближе определяемая скорость к *скорости истинной* (при  $\Delta \tau \rightarrow 0$  истинная скорость равна производной концентрации по времени:  $v = \frac{dC}{d\tau}$ , т.е. это мгновенная скорость или скорость в данный момент).

В количественном выражении скорость химической реакции в зависимости от концентрации выражается *законом действующих масс* (Гульберг и Вааге): *скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, причем концентрация каждого данного вещества берется в степени, равной его стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.*

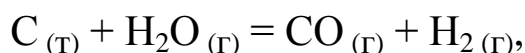
Так, для произвольной реакции



уравнением для расчета скорости *прямой реакции*, т.е. протекающей слева направо в записанном уравнении (реакция, протекающая справа налево называется *обратной реакцией*) будет

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (5-15)$$

где  $k$  – постоянный для каждой реакции и данной температуры коэффициент пропорциональности между скоростью и концентрациями, называемый *константой скорости реакции*, причем, как следует из уравнения (5-15),  $v = k$  при  $C_A^a = C_B^b = 1$  моль/л. Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы, температуры процесса и наличия катализатора. Для гетерогенной реакционной системы, например



скорость реакции будет зависеть от степени развития поверхности (измельчения) твердого угля, что учитывается константой скорости реакции, и для данной степени измельчения скорость будет определяться только концентрацией паров воды:  $v = k \cdot C(H_2O)$ .

Для газовых реакций скорость будет зависеть от давления. Так, при увеличении давления в два раза для системы  $H_2 + J_2 = 2 HJ$  концентрации водорода и паров иода также увеличатся в два раза и, следовательно, скорость реакции возрастет в четыре раза.

Сумма всех показателей степеней при концентрациях в уравнении для скорости реакции (5-15), т.е.  $a + b = n$ , называется *порядком реакции*.

Для характеристики простейших реакций, протекающих в одну стадию, введено понятие об их молекулярности. *Молекулярность реакции* определяется минимальным числом молекул, одновременно участвующих в элементарном акте данной реакции. Молекулярность и порядок реакции численно совпадают только для простейших реакций. Для сложных процессов превращения молекул реагентов в молекулы продуктов через несколько последовательных стадий эти характеристики реакции будут отличаться (порядок реакции меньше ее молекулярности). Следовательно, формальное понятие о порядке реакции в большинстве случаев не отражает ее сложного механизма, т.е. наличия нескольких промежуточных элементарных реакций (стадий). Однако знание экспериментального порядка реакции позволяет судить о ее предполагаемом механизме путем сопоставления расчетных и экспериментально наблюдаемых значений величины  $n$ . Когда порядок реакции, найденный экспериментально, не соответствует числу молей реагентов, участвующих в реакции, то это говорит о том, что реакция не является элементарным процессом, а протекает по сложному механизму. Напомним, что для сложного механизма скорость суммарной реакции определяется скоростью наиболее медленной



стадии многоступенчатого процесса. Таким образом, если реакция протекает в одну стадию, то порядок равен молекулярности; если реакция протекает в несколько стадий, то порядок каждой из стадий реакции равен молекулярности только этой стадии. Следовательно, экспериментальное определение порядка реакции может служить методом изучения ее механизма.

Если для осуществления элементарного акта необходима всего одна частица (молекула) А, то такая реакция называется *мономолекулярной*, и для нее  $v = k \cdot C_A$ . Для элементарного процесса с одновременным участием двух частиц реакция будет называться *бимолекулярной* ( $v = k \cdot C_A \cdot C_B$  или, при  $C_A = C_B$ ,  $v = k \cdot C_A^2$ ) и т.д.

Хотя скорость реакций пропорциональна частоте столкновений между молекулами, к реакциям приводят только столкновения между *активными* молекулами, средняя энергия которых превышает среднюю энергию участников реакции. При сообщении молекулам некоторой *энергии активации*  $E$  (избыточная энергия над средней) уменьшается потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекулах: связи внутри молекул ослабляются, молекулы становятся реакционноспособными. Энергия активации не обязательно подводится извне, она может быть сообщена некоторой части молекул путем перераспределения энергии при их столкновениях. По Больцману, среди  $N$  молекул находится следующее число активных молекул  $N^*$ , обладающих повышенной энергией :

$$N^* = N \cdot e^{-E/RT}, \quad (5-16)$$

где  $E$  - энергия активации, показывающая тот необходимый избыток энергии по сравнению со средним уровнем, которым должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной; остальные обозначения общеизвестны.

При термической активации для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  отношение констант скоростей определяется выражением

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(E/R) \cdot [(T_2 - T_1)/T_1 \cdot T_2]}, \quad (5-17)$$

откуда 
$$E = 2,3 R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (5-18)$$

что позволяет определять энергию активации по изменению константы скорости реакции при двух различных температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Расчеты с использованием теоретического уравнения (5-17) подтвердили найденное ранее эмпирическим путем правило о том, что повышение температуры на 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза (приближенное *правило Вант-Гоффа*). Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции (следовательно, и константа скорости) при увеличении температуры на 10 градусов называется *температурным коэффициентом реакции*:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2 - 4 \quad (5-19)$$

или

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}. \quad (5-20)$$

Например, что при увеличении температуры на 100 градусов и  $\gamma = 2$  скорость реакции возрастает в  $2^{10}$ , т. е. приблизительно в 1000 раз, а при  $\gamma = 4$  - в  $4^{10}$ , т. е. в 1000000 раз. Правило Вант-Гоффа применимо для реакций, протекающих при сравнительно невысоких температурах, и для довольно узкого интервала температур. Резкое возрастание скорости реакции при повышении температуры объясняется тем, что число активных молекул при этом возрастает в геометрической прогрессии.

Между  $\lg k$  и  $\frac{1}{T}$  имеется линейная зависимость

$$\lg k = -\frac{A}{T} + B \quad (\text{уравнение Аррениуса}), \quad (5-21)$$

где  $A$  и  $B$  – константы.

Величина  $A$  определяется соотношением  $A = \frac{E}{2,3 \cdot R}$ . (5-22)

Величина  $B$  определяется числом столкновений между молекулами ( $C$ )

$$B = \lg C. \quad (5-23)$$

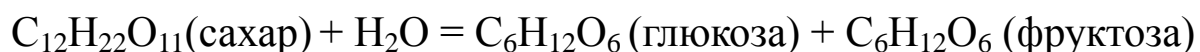
Уравнение Аррениуса справедливо для более широкого интервала температур, чем температурный интервал применимости правила Вант-Гоффа.

Постоянные  $A$  и  $B$  в уравнении (5-21) можно найти графическим путем по экспериментальным значениям константы скорости при различных температурах (тангенс угла наклона зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  есть величина  $A$ , а отсекаемый на оси ( $\lg k$ ) отрезок позволяет

найти величину  $V$ ). В результате для изучаемой реакции можно определять таким путем энергию активации  $E$ .

*Катализ* – это изменение скорости реакции под действием веществ, которые, участвуя в процессе, к концу его остаются химически неизменными. Такие вещества называются *катализаторами*. Катализатор только ускоряет наступление равновесия, но не смещает его, и поэтому в присутствии катализатора нельзя получить в равновесной смеси больше продуктов реакции, чем без него. Различают два типа катализа: *гомогенный* (катализатор и реакционная смесь образуют гомогенную фазу) и *гетерогенный* (катализатор находится в виде самостоятельной фазы и реакция протекает на его поверхности). Скорость реакции изменяется путем уменьшения энергии активации данной реакции. Механизм действия катализаторов многообразен, но часто он заключается в образовании с одним из участвующих в реакции веществ промежуточного соединения, которое затем реагирует с другим веществом с образованием конечного продукта и свободного катализатора. При этом энергия активации каждой из стадий меньше энергии активации реакции, идущей при отсутствии катализатора.

В гомогенных каталитических реакциях (в качестве катализаторов здесь часто выступают растворы активных веществ в воде или органических растворителях) скорость их пропорциональна концентрации добавленного катализатора, хотя количество последнего обычно невелико. Во многих случаях гомогенный катализ может быть вызван ионами водорода или гидроксила (кислотно-основной катализ). Так, при инверсии тростникового сахара (расщепление его на глюкозу и фруктозу) по реакции



энергия активации ее составляет 133,76 кДж/моль, тогда как в присутствии катализаторов (ионов водорода) она снижается до 107,01 кДж/моль и даже до 39,29 кДж/моль в присутствии фермента сахаразы.

В гетерогенном катализе катализатор обычно представляет собой твердое вещество, а участники реакции – жидкости или газы. Реакция протекает на поверхности катализатора, адсорбирующего одно или оба реагирующих вещества, которые образуют с поверхностью нестойкие промежуточные соединения (химическая адсорбция). Затем адсорбированные молекулы вступают в целевую реакцию, что сопровождается меньшей величиной энергии активации. Свойства адсорбированной молекулы в энергетическом смысле заметно изменяются

и при простой физической адсорбции, т.е. протекающей без образования промежуточного комплекса. В этом случае происходит «разрыхление», ослабление связей у реагирующих веществ, что также приводит к снижению энергии активации. При гетерогенном (поверхностном) катализе важную роль для активности катализатора играют свойства поверхности – удельная поверхность, химический состав поверхностного слоя, его структура (неоднородность, существование активных центров) и др. С этими факторами часто бывает связана и значительная избирательность действия гетерогенных катализаторов.

Дополнительные вещества, повышающие активность катализатора, называются *активаторами* или *промоторами*. Вещества, понижающие активность катализаторов, называются *каталитическими ядами*.

*Ферментативный катализ (биокатализ)*, играющий исключительную роль в жизнедеятельности животных и растений, реализуется в природе с помощью ферментов – полимерных веществ белковой природы. Ферменты состоят либо целиком, либо в основном из белков, т.е. они образованы из аминокислот с определенной пространственной структурой полипептидных цепей. В состав небелковой части фермента могут входить ионы металлов и некоторые органические вещества. При этом каталитической активностью обладает только определенный участок молекулы фермента – ее активный центр, образующий с молекулой реагирующего вещества промежуточное соединение, способное к дальнейшим превращениям. Отличительной чертой ферментов – катализаторов, наряду с их высокой эффективностью, является и резко выраженное дифференцированное каталитическое действие, что проявляется в ускорении только очень узкого круга реакций. Так, время «полупревращения» для реакции разложения мочевины водой при 25 °С составляет  $10^9$  секунд, а в присутствии фермента уреазы –  $10^{-4}$  секунд. Отметим, что активность ферментов зависит в значительной мере от рН среды, концентрации фермента и температуры.

Комплексное соединение кобальта (витамин В<sub>12</sub>) необходимо для процессов кроветворения. Металлопорфирины железа входят в состав гемоглобина, а также ферментов каталазы, пероксидазы. Энзимы, гормоны, витамины являются активными биокатализаторами в биохимических процессах и участвуют в процессах пищеварения, различном биологическом окислении, спиртовом и уксуснокислом брожении и др.

*Фотохимическими* называются реакции, вызванные действием света, когда активация (состояние с повышенной энергией) одного из реагирующих веществ реализуется в результате поглощения кванта света. Фотохимические процессы характерны для тех веществ, которые поглощают свет, причем энергия света должна быть значительно больше энергии активации реакции.

Число молекул, подвергшихся *первичному* фотохимическому акту превращения, равно числу поглощенных квантов света (*закон Эйнштейна*). Схема фотохимического процесса:



Молекула АВ, поглотив квант света (фотон), переходит в возбужденное состояние с увеличенной энергией электронов. Такое увеличение энергии может привести к разрыву связей в молекуле и образованию частиц А и В, обладающих повышенной активностью (это атомы, радикалы, ионы), которые могут соединяться уже в другой комбинации. Причем, чем короче длина волны света, тем шире круг вызываемых светом реакций. Очень часто за первичной фотохимической реакцией следуют вторичные реакции, не требующие активации. *Вторичный* процесс взаимодействия активированных частиц может происходить *по цепному механизму*. Это приводит к привлечению в процесс большего числа молекул относительно количества поглощенных квантов света (*цепная реакция*). Если же образовавшиеся после первичного процесса частицы не вступят во вторичные превращения в течение короткого промежутка времени (время удерживания частицы в возбужденном состоянии порядка  $10^{-9}$  секунд), то происходит их дезактивация или путем излучения света (флуоресценция, фосфоресценция), или протеканием обратной реакции по отношению к (I-31), или за счет соударений с другими частицами.

Эффективность фотохимической реакции характеризуется *квантовым выходом*  $\varphi$

$$\varphi = \frac{n}{n_0}, \quad (5-24)$$

где  $n$  – число молекул, возникших в результате фотохимической реакции;

$n_0$  – число поглощенных квантов.

При  $\varphi = 1$  происходит чисто фотохимическая реакция, при  $\varphi > 1$  – цепная реакция.

Примерами фотохимических процессов могут служить, например, фотосинтез (образование в растениях под действием солнечного света углеводов из молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , протекающее с участием хлорофилла), синтез в организме из холестерина и эргостерола витамина D, предотвращающего рахит и способствующего нормальному отложению кальция при росте костей, а также выцветание красок и реакции разложения, лежащие в основе фотографического процесса, и др.

## 5. Химическое равновесие. Фазовые равновесия

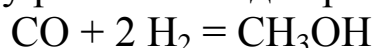
### Задания 21–30

**21.** Химическое равновесие. Константа химического равновесия и факторы, определяющие ее величину. Правило Ле-Шателье, привести конкретные примеры его применения.

**22.** Рассчитайте максимальное количество фаз, которые могут сосуществовать в различных системах, состоящих только из молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Понятие тройной точки на диаграмме состояния воды.

**23.** Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$  при температуре 639 К равна 50. Пользуясь уравнением изотермы Вант-Гоффа, определите возможность протекания реакции, если исходные концентрации водорода соответственно равны 2; 1,5 и 1,0; иода – 5; 0,25 и 2,0, а иодистого водорода – 10; 5 и 1,0 моль / л.

**24.** Определите константу равновесия для реакции



при 800 К, если при 298 К значение  $K_p$  равно  $4,13 \cdot 10^{-10}$ . Тепловой эффект этой реакции составляет – 103,7 кДж/моль.

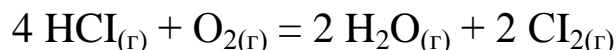
**25.** Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа.

**26.** Константа равновесия для реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при температуре 1000 К равна 1,36, а при температуре 1200 К – 0,68. Определите тепловой эффект для этой реакции.

**27.** Значение  $K_p$  для реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$  при температуре 1000 К составляет  $4,03 \cdot 10^{-16}$ . Вычислите значение  $K_p$  этой реакции при

температуре 2000 К, если тепловой эффект для нее составляет 561,3 кДж/моль?

**28. Равновесие гомогенной системы**



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $\text{H}_2\text{O} = 0,14$ ;  $\text{Cl}_2 = 0,14$ ;  $\text{HCl} = 0,20$ ;  $\text{O}_2 = 0,05$ . Вычислите константу равновесия реакции.

**29.** Реакция протекает по уравнению  $\text{Br}_{2(г)} + 2 \text{NO}_{(г)} = 2 \text{NOBr}_{(г)}$ . Начальные концентрации реагентов равны (моль/л):  $\text{Br}_2 = 0,3$ ;  $\text{NO} = 0,5$ . Константа скорости реакции 0,4. Вычислите скорость прямой реакции в начальный момент и после того, как прореагирует 0,1 моль брома.

**30.** Константа равновесия реакции  $\text{N}_{2(г)} + 3 \text{H}_{2(г)} = 2 \text{NH}_{3(г)}$  при температуре 673 °С равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/л):  $\text{H}_2 = 0,6$ ;  $\text{NH}_3 = 0,16$ . Определите равновесную концентрацию азота.

***Методические указания***

В соответствии с законом действующих масс для произвольной реакции



уравнение для скорости прямой реакции можно записать:

$$v_1 = k_1 \cdot C^a_A \cdot C^b_B, \quad (5-26)$$

а для скорости обратной реакции

$$v_2 = k_2 \cdot C^c_C \cdot C^d_D \quad (5-27)$$

По мере протекания реакции (5-25) слева направо концентрации веществ А и В будут уменьшаться и скорость прямой реакции будет падать. С другой стороны, по мере накопления продуктов реакции С и D скорость реакции справа налево будет расти. Наступает момент, когда скорости  $v_1$  и  $v_2$  сравниваются, концентрации всех веществ остаются неизменными и, следовательно,

$$k_1 \cdot C^a_A \cdot C^b_B = k_2 \cdot C^c_C \cdot C^d_D, \quad (5-28)$$

откуда 
$$K_C = k_1 / k_2 = C^c_C \cdot C^d_D / C^a_A \cdot C^b_B \quad (5-29)$$

Постоянная величина  $K_c$ , равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, количественно описывает состояние равновесия через равновесные концентрации исходных веществ и продуктов их взаимодействия (в степени их стехиометрических коэффициентов) и называется *константой равновесия*.

Константа равновесия является постоянной только для данной температуры, т.е.  $K_c = f(T)$ . Обращаем внимание, что константу равновесия химической реакции принято выражать отношением, в числителе которого стоит произведение равновесных молярных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе - произведение концентраций исходных веществ.

Если компоненты реакции (5-25) представляют собой смесь идеальных газов, то константа равновесия ( $K_p$ ) выражается через парциальные давления компонентов

$$K_p = P^c \cdot P^d_D / P^a_A \cdot P^b_B \quad (5-30)$$

Соотношения (5-28) и (5-29), как и уравнение (5-15), выражают *закон действующих масс*. Для перехода от  $K_p$  к  $K_c$  воспользуемся уравнением состояния  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , и поскольку

$$C = \frac{n}{V}, \text{ то } P = C \cdot R \cdot T.$$

Тогда 
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{(c+d)-(a+b)} \quad (5-31)$$

Из уравнения (5-31) следует, что  $K_p = K_c$  при условии, если реакция идет без изменения числа молей в газовой фазе, т.е. когда  $(c + d) = (a + b)$ .

Если реакция (5-25) протекает самопроизвольно при постоянных  $P$  и  $T$  или  $V$  и  $T$ , то значения  $\Delta G_{P,T}$  и  $\Delta F_{V,T}$  этой реакции можно рассчитать по уравнениям:

$$\Delta F_{V,T} = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \left( \lg \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \lg K_C \right), \quad (5-32)$$

где  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $C_D$  – неравновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.



$$\Delta G_{P,T} = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \left( \lg \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \lg K_P \right), \quad (5-33)$$

где  $P_A, P_B, P_C, P_D$  – парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Уравнения (5-32), (5-33) называются *уравнениями изотермы химической реакции Вант-Гоффа*. Это соотношение позволяет рассчитать значения  $\Delta G$  и  $\Delta F$  реакции, определить ее направление при различных концентрациях исходных веществ.

Необходимо отметить, что как для газовых систем, так и для растворов, при участии в реакции твердых тел (т. е. для гетерогенных систем) концентрация твердой фазы не входит в выражение для константы равновесия, поскольку эта концентрация практически постоянна. Так, для реакции



константа равновесия записывается в виде:  $K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$ . (5-34)

*Зависимость константы равновесия от температуры* (для температуры  $T_2$  относительно температуры  $T_1$ ) *выражается* следующим уравнением *Вант-Гоффа*:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0 \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (5-35)$$

где  $\Delta H^0$  – тепловой эффект реакции.

Для эндотермической реакции (реакция идет с поглощением тепла) константа равновесия увеличивается с повышением температуры, система как бы сопротивляется нагреванию. Качественно направление этого изменения дается *принципом (правилом) Ле-Шателье*: при повышении температуры равновесное состояние сдвигается в направлении эндотермического процесса (происходит поглощение энергии); при понижении температуры происходит сдвиг равновесия в обратном направлении – реакция пойдет справа налево (по отношению к установившемуся соотношению исходного и конечного коли-

чества реагентов в равновесной системе), т.е. в сторону экзотермического процесса (идет выделение энергии за счет обратной реакции).

Влияние других факторов на химическое равновесие, кроме температуры, также подчиняется *правилу Ле-Шателье*:

*«Если на систему, находящуюся в термодинамическом равновесии, воздействовать путем изменения каких - либо условий, при которых это равновесие существует, то в системе возникнет реакция, ослабляющая эффект произведенного воздействия».*

Так, на увеличение концентрации одного из реагентов равновесная система отреагирует таким образом, чтобы уменьшить это изменение, то есть реакция пойдет в направлении уменьшения концентрации этого компонента. В частности, для газовых систем, если число молей реагентов равно числу молей продуктов реакции (в соответствии со стехиометрическим уравнением), то константа равновесия не будет зависеть от увеличения или уменьшения давления, т.е. смещения положения равновесия при изменении давления не произойдет. Однако, если в результате реакции происходит изменение числа молей исходных веществ относительно числа молей продуктов реакции, то увеличение давления сдвинет равновесие в направлении реакции, которая приведет к уменьшению полного числа молей. При понижении давления эта реакция пойдет в сторону увеличения числа молей и система в итоге придет к новому состоянию равновесия (численное значение константы равновесия в новом равновесном состоянии системы будет тем же самым). Таким образом, принцип смещения равновесия – это принцип уменьшения системой эффективности воздействующих на нее сил.

Химическая система является *гомогенной* (однофазной), если она физически однородна (например, смесь газов в воздухе). Если система состоит более чем из одной фазы, то она называется *гетерогенной* (например, лед вместе с водой). *Фаза* (Ф) – это гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела (например, фаза льда – один кусок или несколько – в водной фазе) и обладающая одинаковым химическим составом и термодинамическими свойствами. Характерным является то, что по обе стороны от границы раздела фаз параметры каждой фазы имеют резкие различия, т.е. для отдельных частей гетерогенной системы ее свойства являются функцией геометрических координат. Так, в системе  $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$  могут одновременно сосуществовать три фазы - твердая, жидкая и газообразная (в точке таяния льда).

Для гетерогенных систем важным понятием является *число степеней свободы (С) или вариантность*. Степени свободы – это число термодинамических параметров состояния (давление, температура, концентрация), которые можно изменить и при этом не изменится число сосуществующих в системе фаз, находящихся в состоянии равновесия.

Системы могут быть однокомпонентными или многокомпонентными. Число *компонентов (К)* определяется минимальным количеством веществ, посредством которых можно выразить состав любой фазы. Например, из водного раствора нитрата цинка можно выделить воду,  $Zn(NO_3)_2$  и ряд кристаллогидратов. Но эта система является двухкомпонентной, поскольку любые фазы можно получить из  $H_2O$  и  $Zn(NO_3)_2$ .

В соответствии с *правилом фаз Гиббса* для равновесной гетерогенной системы *число фаз плюс число степеней свободы равно числу компонентов плюс два*

$$\Phi + C = K + 2 \quad (5-36)$$

Так, для однокомпонентной системы имеем:  $C = K + 2 - \Phi = 3 - \Phi$ . Тогда при наличии только одной фазы число степеней свободы  $C$  равно 2 и система будет *бивариантна*, т.е. гомогенность системы будет сохраняться при независимом изменении двух параметров – давления и температуры. Примерами таких систем являются вода или водяной пар. При равновесии в однокомпонентной, но двухфазной системе число степеней свободы  $C = 3 - 2 = 1$ , т.е. данная система уже *моновариантна* и фазовое равновесие в ней будет сохраняться при независимом изменении только одного из параметров, например, температуры. В качестве примеров таких систем могут служить системы вода  $\Leftrightarrow$  пар или лед  $\Leftrightarrow$  пар. Наконец, если система не имеет ни одной степени свободы, то она будет называться *инвариантной*, например система, в которой сосуществуют лед, вода и пар.

Для наглядного изображения фазовых равновесий в конкретных системах используется графический метод. Для этого в простейшем случае используется прямоугольная система координат, где на оси абсцисс откладывается абсолютная температура, а на оси ординат – давление. Такое изображение фазовых равновесий называют *фазовой диаграммой* или *диаграммой состояния*. Рассмотрим диаграмму состояния воды. Внутри диаграммы наносятся точки, отвечающие экс-

периментально найденным значениям  $P$  и  $T$ , характеризующим фазовые равновесия между двумя фазами. Тогда каждой фазе в однокомпонентной системе будет отвечать определенное поле на диаграмме, а различные состояния межфазного равновесия будут расположены на кривой  $P = f(T)$ . По одну сторону от этой кривой система находится только в виде одной фазы, по другую сторону располагается рассматриваемый компонент в виде второй фазы. Каждая точка на этой линии характеризует, например для системы жидкость – пар, конкретное значение температуры, которой отвечает только одно равновесное значение давления насыщенного пара жидкости. Тогда, учитывая сказанное ранее, можно утверждать, что на этой линии число фаз ( $C$ ) равно 1 и, следовательно, в соответствии с правилом фаз, независимо можно изменять лишь один параметр. Отсюда, если изменить  $T$ , то межфазное равновесие сохранится при условии, что  $P$  самопроизвольно изменится строго определенным образом. Аналогично можно рассмотреть равновесия для данной однокомпонентной системы между жидкостью и твердым телом, между твердым телом и паром. В итоге получим совокупность кривых, которые и образуют диаграмму состояния данного вещества.

Диаграммы состояния для двухкомпонентных систем имеют более сложное строение и для получения представления об их описании необходимо обратиться к рекомендованной литературе.

Диаграмма состояния позволяет решать ряд практических вопросов. В частности, с ее помощью можно проследить, как при изменении общего давления (при  $T = \text{const}$ ) изменяются равновесные составы жидкости и пара, а также и соотношение их масс. С помощью диаграммы состояния просто решается вопрос, в каком состоянии – жидком, газообразном или гетерогенном – будет находиться данная, например, бинарная, система при заданных температуре, давлении и общем составе.

## **Тема 6. Свойства разбавленных растворов**

### *Задания 31–40*

**31.** Давление пара этанола при температурах 333 К и 343 К соответственно равно 540,9 и 811,8 мм рт. ст. Рассчитайте удельную теплоту испарения этанола.

- 32.** Эбулиоскопический коэффициент воды равен 0,512. Рассчитайте при какой температуре кипит раствор 7 %-ного содержания сахарозы в воде.
- 33.** Определите, будут ли изотоничны 3 %-ные растворы глюкозы, сахарозы и мочевины. Ответ мотивируйте.
- 34.** Определите осмотическое давление раствора сахара при температуре 273 К, если при температуре 310 К осмотическое давление этого раствора равно 800 мм рт. ст.
- 35.** Раствор, содержащий 11,04 г глицерина и 800 г воды, замерзает при температуре  $-0,28\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вычислите молярную массу глицерина, если для воды криоскопический коэффициент равен  $1,86\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ .
- 36.** Вычислите массу сахарозы для приготовления ее раствора, если объем воды равен 1800 мл, эбулиоскопический коэффициент для воды  $-0,52\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ , а температура кипения приготовленного раствора составляет  $100,04\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 37.** Раствор, содержащий 8,55 г неэлектролита в 100 г воды, замерзает при температуре  $-0,465^{\circ}$ . Вычислите молярную массу вещества, если криоскопический коэффициент воды равен  $1,86\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ .
- 38.** Определите изотонический коэффициент для раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , содержащего 43,5 г этой соли в 500 мл воды, если раствор замерзает при температуре  $-1,83\text{ }^{\circ}\text{C}$  и криоскопический коэффициент воды равен  $1,86\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ .
- 39.** Вычислите, при какой температуре закипает раствор, содержащий 30 г NaOH в 250 мл воды, если кажущаяся степень диссоциации NaOH составляет 0,77 и эбулиоскопический коэффициент для воды равен  $0,52\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ .
- 40.** При растворении 1 моль  $\text{AgNO}_3$  в 1л воды температура замерзания понизилась на  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Определите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе, если криоскопический коэффициент воды равен  $1,86\text{ }(^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг})/\text{моль}$ .

## Методические указания

*Раствором* называют гомогенную систему, состоящую из нескольких компонентов, т.е. образованную из двух или более индивидуальных веществ. Условно состав раствора подразделяют на *растворитель* (компонент, присутствующий в системе в относительно большем количестве) и *растворенное вещество* (другие компоненты). Раствор будет *идеальным*, если образование его не сопровождается уменьшением или увеличением его объема, а также выделением или поглощением тепла. Идеальные растворы подчиняются закону Рауля (см. ниже) при всех концентрациях и всех температурах. *Реальные* растворы в связи с явлениями ассоциации, диссоциации, сольватации и др. не обладают упомянутыми выше свойствами, но в состоянии сильного разбавления, а также если они образованы сходными по химическому составу и физическим свойствам веществами приближаются к идеальным и к ним, следовательно, можно с некоторым приближением применять количественные закономерности, описывающие состояние идеальных растворов.

В данном курсе рассматриваются только растворы, в которых растворителем является жидкость (чаще всего вода), а растворенными веществами служат газы, жидкости или твердые вещества. *Состав* раствора характеризуется количеством растворенного вещества (веществ) в единице количества раствора или растворителя.

*Броуновское движение* – хаотическое тепловое движение частиц вещества, находящихся в растворе. Интенсивность броуновского движения не зависит от природы вещества и определяется преимущественно размером этих частиц, а также температурой и вязкостью растворителя.

*Диффузия* – процесс самопроизвольного выравнивания концентрации вещества в растворе. Она зависит от температуры, градиента концентрации, вязкости растворителя и др.

*Осмоз* – самопроизвольное движение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую растворы разной концентрации, из раствора меньшей концентрации в сторону раствора с более высокой концентрацией, что приводит к разбавлению последнего. В качестве полупроницаемой мембраны, через малые размеры отверстий которой могут селективно проходить только небольшие по объему молекулы растворителя и задерживаются крупные или сольватированные молекулы или ионы, часто служит целлофановая пленка.

ка (особенно для высокомолекулярных веществ), а для низкомолекулярных – пленка из ферроцианида меди. Процесс переноса растворителя (осмос) можно предотвратить, если к раствору с большей концентрацией приложить внешнее гидростатическое давление (в условиях равновесия это будет так называемое «осмотическое давление», обозначаемое буквой  $\pi$ ). Для расчета значения  $\pi$  в растворах неэлектролитов используется эмпирическое уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T, \quad (5-37)$$

где  $C$  – молярная концентрация вещества, моль/кг;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Величина осмотического давления пропорциональна числу молекул (в общем случае – числу частиц) одного или нескольких веществ, растворенных в данном объеме раствора, и не зависит от их природы и природы растворителя. Для растворов сильных или слабых электролитов, когда общее число индивидуальных частиц увеличивается вследствие диссоциации молекул, необходимо для учета этого увеличения вводить в уравнение для расчета осмотического давления соответствующий коэффициент пропорциональности, называемый *изотоническим коэффициентом*

$$\pi = i \cdot C_m \cdot R \cdot T, \quad (5-38)$$

где  $i$  – изотонический коэффициент, рассчитываемый как отношение суммы числа ионов и непродиссоциировавших молекул электролита к начальному числу молекул этого вещества.

Так, если степень диссоциации электролита, т.е. отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества, равна  $\alpha$ , и молекула электролита распадается при этом на  $n$  ионов, то изотонический коэффициент рассчитывается по уравнению

$$i = 1 + (n - 1) \alpha, \quad (i > 1) \quad (5-39)$$

В случае сильных электролитов можно принять  $\alpha = 1$ , тогда  $i = n$ , и коэффициент  $i$  (также  $> 1$ ) носит название *осмотического коэффициента*.

Явление осмоса имеет большое значение для растительных и животных организмов, поскольку оболочки их клеток по отношению к растворам многих веществ обладают свойствами полупроницаемой мембраны. В чистой воде клетка сильно набухает, в ряде случаев

вплоть до разрыва оболочки, а в растворах с высокой концентрацией солей наоборот – уменьшается в размерах и сморщивается из-за большой потери воды. Это явление широко используется, например, для консервирования пищевых продуктов путем добавления к ним больших количеств соли или сахара. Клетки микроорганизмов при этом теряют значительное количество воды и гибнут.

Осмотическое давление обеспечивает движение воды в растениях за счет различия осмотических давлений между клеточным соком корней растений (5-20 бар) и почвенным раствором, дополнительно разбавляемом при поливе. Осмотическое давление обуславливает в растениях подъем воды от корней до вершины. Таким образом, клетки листьев, теряя воду, осмотически всасывают ее из клеток стебля, а последние берут ее из клеток корня.

*Растворимость газов в жидкостях* изменяется в широких пределах и зависит, помимо природы газа и растворителя, от давления и температуры. Количество растворенного газа пропорционально давлению его паров над раствором (*закон Генри*). Растворимость газов уменьшается при увеличении температуры и в присутствии в растворе других веществ.

Равновесие между жидкостью и паром является динамическим – между ними происходит непрерывный обмен молекулами (частицами), причем количество этих молекул, проходящих через единицу поверхности раздела обеих фаз в условиях равновесия, одинаково в обоих направлениях.

Согласно *закону Рауля* относительное понижение давления пара растворителя (А) над раствором зависит только от мольной доли растворенного в жидкости вещества (В), то есть определяется числом частиц вещества (В) в единице объема, но не зависит от свойств растворенного вещества:

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = \frac{\Delta P_A}{P_A^o} = N_B, \quad (5-40)$$

где  $N_B$  – мольная доля вещества В в растворе, определяемая по формуле

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (5-41)$$

где  $n$  – количество моль вещества;

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



$P_A$  – давление пара растворителя над раствором (при той же температуре).

Закон Рауля хорошо выполняется для идеальных растворов. Для реальных растворов отклонение от закона Рауля уменьшается с ростом разбавления и при небольших концентрациях справедливо соотношение

$$P_A = P_A^{\circ} N_A \quad (\text{при } T = \text{const}), \quad (5-42)$$

где  $N_A$  - мольная доля вещества (A) в растворе, определяемая по формуле

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (5-43)$$

Приведенное уравнение (5-42) показывает, что давление пара растворителя над реальным раствором прямо пропорционально мольной доле растворителя в этом растворе.

*Пример 5.*

Давление пара  $\text{CCl}_4$  при 293 К равно 0,121 бар. Давление пара раствора фенола в  $\text{CCl}_4$ , содержащего 4,7 г фенола в 100 г  $\text{CCl}_4$ , равно при той же температуре 0,112 бар. Вычислить молярную массу фенола.

*Решение.*

1. Находим молярную массу четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$ :

$$M(\text{CCl}_4) = 2 \cdot 12 + 4 \cdot 35,5 = 154 \text{ г/моль}$$

2. Находим число моль  $\text{CCl}_4$  содержащихся в 100 г раствора:

$$n(\text{CCl}_4) = \frac{m(\text{CCl}_4)}{M(\text{CCl}_4)} = \frac{100}{154} = 0,65 \text{ моль}$$

3. Вычисляем мольную долю фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , используя уравнение (5-40)

$$N(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{P_A^{\circ} - P_A}{P_A^{\circ}} = \frac{0,121 - 0,112}{0,121} = 0,074$$

4. Рассчитаем число моль фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 4,7 г, обозначив их через  $x$  из соотношения:

$$N(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{x}{0,65 + x} = 0,074$$

При решении уравнения, получаем число моль фенола, равное 0,05.

5. Зная массу и число моль фенола, вычисляем молярную массу фенола по выражению  $M(C_6H_5OH) = \frac{m(C_6H_5OH)}{n(C_6H_5OH)} = \frac{4.7}{0.05} = 94$  г/моль.

Ответ:  $M(C_6H_5OH) = 94$  г/моль.

Отметим, что при решении задач, связанных с испарением конденсированной фазы чистого вещества, можно использовать следующее уравнение:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}} \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (5-44)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – давление паров при абсолютных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно;

$\Delta H_{\text{исп.}}$  – молярная теплота испарения (парообразования), считающаяся постоянной в данном температурном интервале;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Жидкость *кипит* при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней достигает внешнего давления. С ростом в ней концентрации растворенного нелетучего вещества давление пара растворителя над раствором понижается и раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. *Повышение температуры кипения* от  $T_0$  для чистого растворителя до  $T$  для разбавленных растворов рассчитывают с помощью следующего уравнения:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T - T_0 = K_{\text{эб.}} \cdot C_{\text{м, в}}, \quad (5-45)$$

где  $\Delta T_{\text{кип.}}$  – повышение температуры кипения раствора, К или °С;

$K_{\text{эб.}}$  – эбулиоскопический коэффициент, К·кг·моль<sup>-1</sup> или °С·кг·моль<sup>-1</sup>;

$C_{\text{м, в}}$  – молярная концентрация вещества В, моль/кг.

Из уравнения (5-45) видно, что  $K_{\text{эб.}} = \Delta T_{\text{кип.}}$  при  $C_{\text{м, в}} = 1$  моль/кг. В соответствии с уравнением (5-45) повышение температуры кипения зависит от концентрации раствора, т.е. от числа частиц в единице объема, но не зависит от типа и свойств этих частиц.

Эбулиоскопический коэффициент зависит только от природы растворителя и определяется следующим образом:

$$K_{\text{эб.}} = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_A}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп.}}}, \quad (5-46)$$

где  $M_A$  – молярная масса растворителя; г/моль;

$\Delta H_{\text{исп.}}$  – мольная теплота испарения чистого растворителя.

Поскольку 
$$C_{m,B} = \frac{1000 \cdot m_B}{m_A \cdot M_B}, \quad (5-47)$$

где  $m_B$  – масса растворенного вещества В, г;

$M_B$  – молярная масса растворенного вещества В, г/моль;

$m_A$  – масса растворителя, г;

то уравнение (5-45) с учетом уравнения (5-47) можно записать в виде

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{K_{\text{эб.}} \cdot m_B \cdot 1000}{m_A \cdot M_B} \quad (5-48)$$

и использовать для определения неизвестной молярной массы растворенного вещества В по экспериментально найденному значению  $\Delta T_{\text{кип.}}$

Для расчетов повышения температуры кипения растворов слабых или сильных электролитов необходимо использовать понятие об изотоническом коэффициенте  $i$ , приведенном в разделе об осмотическом давлении (см. уравнение 5-39). Тогда уравнение (5-48) принимает следующий вид:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{эб.}} \cdot i \cdot C_{m,B} \quad (5-49)$$

Растворы *замерзают* при более низкой температуре, чем чистый растворитель, что является следствием понижения давления пара растворителя над раствором. Для разбавленных растворов *понижение температуры замерзания* от  $T_0$  для чистого растворителя до  $T$  для раствора зависит от количественного состава раствора следующим образом:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T = K_T \cdot C_{m,B}, \quad (5-50)$$

где  $\Delta T_{\text{зам.}}$  – понижение температуры замерзания раствора, К;

$K_T$  – криоскопический коэффициент,  $\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$C_{m,B}$  – моляльная концентрация вещества В, моль/кг.

Из уравнения (5-50) следует, что  $\Delta T_{\text{зам.}} = K_T$  при  $C_{m,B} = 1$  моль/кг и понижение температуры замерзания раствора определяется только числом частиц в единице его объема, но не зависит от природы этих частиц.

Значение  $K_T$  можно рассчитать по формуле

$$K_T = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot M_A}{1000 \cdot \Delta H_{пл.}}, \quad (5-51)$$

где  $M_A$  – молярная масса растворителя А, г/моль;

$\Delta H_{пл.}$  – мольная теплота плавления чистого растворителя.

С учетом выражения (5-47) уравнение (5-50) можно записать в виде

$$\Delta T_{зам.} = \frac{K_T \cdot m_B \cdot 1000}{m_A \cdot M_B} \quad (5-52)$$

и использовать его для экспериментального определения и расчета молярной массы неизвестного вещества по понижению температуры замерзания его раствора в известном растворителе.

Если растворенное вещество распадается в растворе на ионы, то увеличение числа частиц за счет диссоциации его молекул учитывается через введение изотонического коэффициента  $i$  (см. уравнение 5-39)

$$\Delta T_{зам.} = K_T \cdot i \cdot C_{m, B} \quad (5-53)$$

*Пример 6.*

Водный раствор спирта, содержащий 0,17 г спирта и 20 г воды, замерзает при температуре минус 0,354 °С. Рассчитать молярную массу спирта. Криоскопический коэффициент воды равен 1,86 °С·кг·моль<sup>-1</sup>.

*Решение.*

Для решения воспользуемся уравнением (5-47) и выразим из него величину молярной массы спирта:

$$M_{сп.} = \frac{K_T \cdot m_{сп.} \cdot 1000}{\Delta T_{зам.} \cdot m(H_2O)} = \frac{1,86 \cdot 0,17 \cdot 1000}{0,354 \cdot 20} = 46 \text{ г/моль.}$$

Ответ:  $M_{сп.} = 46$  г/моль.

*Первый закон Коновалова* (применим как для идеальных, так и для отклоняющихся от закона Рауля растворов): насыщенный пар над равновесным ему раствором из двух жидкостей относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара (или снижает температуру кипения). Поэтому при испарении раствора пар является обогащенным более летучим компо-

нением, а жидкость обогащается менее летучим. На различиях в составах раствора и равновесного с ним пара основан метод разделения смесей (в основном органических жидкостей) путем ректификации. Повторяя операции испарения – конденсации можно получить практически чистые компоненты. На практике это реализуется в ректификационных колонках.

Для растворов, значительно отклоняющихся от закона Рауля, на кривых зависимости давления пара над раствором от состава раствора часто имеется максимум или минимум. В экстремальных точках состав пара совпадает с составом жидкости (*второй закон Коновалова*). Такие смеси называются *азеотропными* и разделить их перегонкой (ректификацией) нельзя.

Для сильно различающихся по своей природе и по этой причине практически *не смешивающихся* жидкостей давление пара каждого компонента над смесью равно давлению пара чистого компонента. Тогда полное давление пара равно сумме давлений насыщенного пара обоих компонентов в чистом состоянии (при этой же температуре)

$$P = P_A^0 + P_B^0 \quad (5-54)$$

Однако температура кипения такой смеси ниже температур кипения каждой из индивидуальных жидкостей. Это свойство используется для перегонки с водяным паром путем барботирования его через не смешивающуюся с водой жидкость с последующей конденсацией выходящих паров. Перегонка с водяным паром позволяет отгонять высококипящие жидкости при температуре ниже 100 °С.

Если к двум несмешивающимся жидкостям (I и II) добавить какой-либо третий компонент, растворимый в обеих жидкостях, то он распределится между ними в определенном количественном соотношении. Это соотношение есть величина постоянная и носит название *коэффициента распределения*  $K_d$ :

$$K_d = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (5-55)$$

где  $C$  – концентрация компонента в жидкости.

Уравнение (5-55) называется также *законом распределения Нернста*. Закон формулируется следующим образом: *распределение каж-*

дого из растворенных веществ между двумя фазами определяется индивидуальным коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ. Важнейшим следствием этого закона является возможность извлечения растворенного вещества, например, из водного раствора путем добавления к раствору другого, не смешивающегося с водой органического растворителя, в который и переходит экстрагируемое из воды вещество. Такой процесс называется *экстракцией*.

Экстракция тем эффективнее, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы в пользу добавляемого второго компонента – растворителя. Эффективность процесса экстракции усиливается также путем проведения ее в многоступенчатом виде. С помощью экстракции можно разделять в том числе и несколько веществ с различающимися коэффициентами распределения. Поэтому экстракция широко используется для извлечения пищевого сырья из растительных тканей, в частности – растворов сахарозы, растительного масла и многих других продуктов и препаратов.

## Тема 7. Электрохимия

### Задания 41–50

**41.** Удельная электропроводность 0,01 н раствора  $\text{KNO}_3$  равна  $0,001182 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Подвижность иона  $\text{K}^+$  равна  $64,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$  и иона  $\text{NO}_3^-$  –  $61,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Рассчитать эквивалентную электропроводность и степень диссоциации раствора  $\text{KNO}_3$ .

**42.** Рассчитайте эквивалентную электропроводность 1 н раствора  $\text{NaNO}_3$ , если его удельное сопротивление равно  $12,42 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

**43.** Подвижность ионов, закон Кольрауша. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления раствора.

**44.** Удельная электропроводность 0,1 н раствора  $\text{AgNO}_3$  равна  $0,00943 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Эквивалентная электропроводность этого раствора при бесконечном разбавлении равна  $115,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Рассчитайте кажущуюся концентрацию  $\text{Ag}^+$  в растворе.

**45.** Гальванический элемент, его ЭДС и причина ее возникновения. Схема и принцип работы гальванического элемента Даниэля - Якоби.

**46.** Удельная электропроводность 0,05 н раствора уксусной кислоты равна  $0,000324 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Определите эквивалентную электропроводность, степень электролитической диссоциации и константу диссоциации кислоты, если эквивалентная электропроводность ее раствора при бесконечном разбавлении равна  $347,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

**47.** Электродный потенциал, причины его возникновения. Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на величину электродного потенциала. Стандартный электродный потенциал.

**48.** Рассчитайте ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, в котором концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  равна 0,001 моль/л, а ионов  $\text{Zn}^{2+}$  – 0,1 моль/л. При расчетах используйте стандартные значения:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$  и  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$ .

**49.** Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных цинкового и серебряного электродов, если  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$ , а  $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = +0,799 \text{ В}$ . Составьте схему гальванического элемента и реакции на электродах.

**50.** Электродвижущая сила  $\text{Cu} - \text{Zn}$  гальванического элемента равна 1,04 В.  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763 \text{ В}$ , а  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$ . Концентрация цинкового электролита 0,1 моль/л. Рассчитайте концентрацию ионов меди в медном электролите.

### ***Методические указания***

Электропроводность (способность проводить ток под действием постоянного электрического поля) растворов электролитов обусловлена переносом вещества (направленным движением ионов) и его химическими превращениями. В этом случае раствор называется *проводником второго рода*. Электропроводность такого раствора зависит прежде всего от природы электролита (от подвижности ионов),

его концентрации в растворе, вязкости и температуры самого раствора и др. В проводниках первого рода переноса вещества не происходит и к ним относятся преимущественно металлы.

*Удельная электропроводность* – величина, обратная удельному сопротивлению

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad (5-56)$$

где  $\chi$  – удельная электрическая проводимость,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  
 $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $\text{Ом} \cdot \text{см}$ .

*Эквивалентная электропроводность* – величина электропроводности, отнесенная к одному моль эквиваленту электролита

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_{\text{ЭК}}}, \quad (5-57)$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$C_{\text{ЭК}}$  – молярная концентрация эквивалентов раствора электролита, моль/л.

Эквивалентная электропроводность зависит от подвижности анионов и катионов и возрастает с увеличением разбавления, достигая *предельного значения* в бесконечно разбавленном растворе. В этом случае

$$\lambda_{\infty} = \Lambda_{-}^{\circ} + \Lambda_{+}^{\circ}, \quad (5-58)$$

где  $\lambda_{\infty}$  – эквивалентная электропроводность в бесконечно разбавленном растворе,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$\Lambda_{+}^{\circ}$  и  $\Lambda_{-}^{\circ}$  – предельные подвижности ионов (эквивалентные электроподвижности катиона и аниона при бесконечном разбавлении),  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

Уравнение (5-58) представляет собой эмпирический закон *Кольрауша*: эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме предельных электроподвижностей ионов.

Эквивалентная электропроводность зависит также от степени диссоциации и константы диссоциации электролита, которые связаны уравнениями

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (5-59)$$



где  $\alpha$  – степень диссоциации электролита,

$$K_{\text{дис.}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (5-60)$$

где  $K_{\text{дис.}}$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – молярная концентрация раствора, моль/л.

*Электродными процессами* называют химические превращения, происходящие в растворе на электродах из проводников первого рода.

*Гальванический элемент* – прибор, преобразующий энергию химической реакции в электрическую. Он состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов. На каждом электроде возникает электрический потенциал. Если теперь между этими растворами образовать мостиковый контакт через насыщенный раствор, например, хлористого калия, то это обеспечит возможность электрической проводимости между растворами при отсутствии их взаимодиффузии. Если электроды соединить, например, медной проволокой, то на одном из них пойдет реакция окисления, а на другом – реакция восстановления. Возникающая при этом разность потенциалов между электродами называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*. ЭДС гальванического элемента равна разности электродных потенциалов

$$\varepsilon = \varphi_1 - \varphi_2, \quad (5-61)$$

где  $\varepsilon$  – электродвижущая сила гальванического элемента, В;

$\varphi$  – электродный потенциал, В.

Величина электродного потенциала зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры (*формула Нернста*)

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{иона}}, \quad (5-62)$$

где  $\varphi_0$  – стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал при активности ( $a$ ) образующих потенциал ионов, равной единице, В;

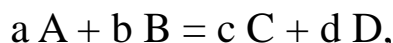
$z$  – заряд иона или число электронов;

$F$  – число Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>;

$zF$  – перенесенное количество электричества;

$a_{\text{иона}}$  – активность иона, которая для сильно разбавленных растворов может быть заменена его концентрацией.

Для расчета величины ЭДС используется *уравнение Нернста*, которое для гальванического элемента, где протекает окислительно - восстановительная реакция, записанная в общем виде как



в условиях равновесия будет

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (5-63)$$

где  $\varepsilon_o$  – стандартное значение ЭДС, В;

$a_i$  – активности (приближенно – концентрации) участников реакции.

## Тема 8. Введение в коллоидную химию

### Задания 51–60

**51.** Понятия о дисперсной системе, дисперсной фазе, дисперсионной среде. Причины особых свойств коллоидных систем. Примеры дисперсных систем среди продуктов питания (с пояснениями).

**52.** Отличительные признаки дисперсных систем от истинных растворов. Механизм проявления каждого отличительного признака.

**53.** Классификации дисперсных систем по размерам дисперсных частиц, агрегатным состояниям дисперсной фазы и дисперсионной среды.

**54.** Методы получения дисперсных систем, их классификация и краткая характеристика. Какой метод получения дисперсных систем с термодинамической точки зрения наиболее выгоден?

**55.** Понятие о дисперсной системе, дисперсной фазе и дисперсионной среде. Особенности коллоидно-дисперсного состояния.

**56.** Степень дисперсности дисперсной фазы. Понятие об удельной поверхности. Как связана площадь поверхности дисперсной фазы с размерами и геометрической формой дисперсных частиц?

**57.** Процессы самопроизвольного диспергирования и пептизации. Приведите конкретные примеры этих явлений для продуктов питания и дайте им обоснование.

58. Методы получения дисперсных систем и их очистка.

59. Методы очистки дисперсных систем от низкомолекулярных веществ – диализ, электродиализ, ультрафильтрация. Сущность и механизм каждого метода.

60. Особенности коллоидно-дисперсных систем.

### *Методические указания*

*Коллоидная химия – это физико-химия гетерогенных систем, содержащих чаще всего две фазы. Одна фаза представляет собой высокодисперсные, мельчайшие частицы вещества или макромолекулы ВМС, и она называется дисперсной фазой. Другая фаза, в которой распределены агрегаты дисперсных частиц или макромолекул, называется дисперсионной средой. Условием образования таких дисперсных систем (коллоидного состояния вещества) является нерастворимость одной фазы в другой.*

*Дисперсная фаза, состоящая из множества мельчайших частиц, имеет очень большую удельную поверхность раздела с дисперсионной средой. Особые свойства поверхности раздела обуславливают специфические особенности дисперсных систем, что и является причиной выделения данной области знания в отдельную науку – коллоидную химию.*

Основными *отличительными особенностями дисперсных систем* от истинных растворов являются: а) способность к рассеиванию света; б) медленная диффузия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде; в) способность к диализу; г) агрегативная неустойчивость дисперсной фазы, проявляемая в виде выделения частиц из дисперсионной среды при добавлении к системе электролитов или под влиянием других внешних воздействий.

Гетерогенные *высокодисперсные* системы характеризуются размерами частиц дисперсной фазы в интервале  $10^{-5} - 10^{-7}$  см.

Ниже этого интервала происходит переход от агрегатов к отдельным молекулам, т.е. к истинным растворам. При диаметре частиц более  $10^{-5}$  см грубодисперсные системы называются *микрогетерогенными*. Это порошки, суспензии, эмульсии, пены и др. Микрогетерогенные системы, в соответствии с проявляемыми ими свойствами, также относятся к дисперсным, хотя подвижность таких крупных частиц в дисперсионной среде резко снижена.

Отметим, что для названия систем, степень дисперсности частиц которых лежит в коллоидной области, используется общий термин – *золь*.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды представлена в табл. 2.1. Если в жидкости распределена твердая фаза, то система (Т/Ж) называется *суспензией*. Если фаза и среда – жидкости, то система (Ж/Ж) называется *эмульсией*, в случае же газообразной дисперсионной среды система (Ж/Г, Т/Г) носит название *аэрозоль*.

Растворы высокомолекулярных (полимерных) органических соединений хотя и являются истинными, но по целому ряду проявляемых ими свойств очень сходны с коллоидными системами и поэтому также являются предметом изучения коллоидной химии.

Системы, в которых энергетическое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой проявляется слабо (например, частицы металлов или галогенидов серебра в воде), называются *лиофобными* (или в водной среде – *гидрофобными*, т.е. *нелюбящими воду*). Если же в дисперсной системе интенсивность молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз является сильно выраженной (например, в растворах ВМС, белков), то такие системы называются *лиофильными* (или в водной дисперсионной среде – *гидрофильными*, т.е. *любящими воду*).

Коллоидными свойствами могут обладать системы как с неорганическими, так и с органическими фазовыми компонентами. К дисперсным системам относятся как разнообразные природные объекты, так и многочисленные продукты питания, причем дисперсная фаза в них как правило полидисперсная, т.е. размеры частиц лежат в значительном интервале.

Таблица 5.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название дисперсной системы	Примеры дисперсных систем
Газ	Твердое тело	Аэрозоль	Пыль, дым
	Жидкость	Аэрозоль	Туман, облака

Жидкость	Твердое тело	Суспензия, золь	Золи металлов, природные воды
	Жидкость	Эмульсия	Молоко, нефть
	Газ	Пена	Мыльная пена
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы	Рубин, сталь
	Жидкость	Пористое тело, минерал	Влажный грунт, опал
	Газ	Пористое тел	Сухой грунт, активированный уголь, пенопласт

## Тема 9. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

### Задания 61–70

- 61.** Рассчитайте средний сдвиг частиц аэрозоля с радиусом частиц  $10^{-7}$  м за время 10 с при температуре 273 К и вязкости воздуха  $1,7 \cdot 10^{-5}$  н·с / м<sup>2</sup>. Как изменится средний сдвиг частиц, если радиус частиц аэрозоля увеличится до  $10^{-6}$  м?
- 62.** Определите осмотическое давление гидрозоль золота с массовой концентрацией дисперсной фазы 2 кг/м<sup>3</sup> при температуре 293 К, учитывая что диаметр частиц равен  $6 \cdot 10^{-9}$  м, плотность дисперсной фазы равна  $19,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
- 63.** Рассчитайте средний сдвиг частиц в эмульсии типа масло в воде с радиусом частиц масла, равным  $6,5 \cdot 10^{-6}$  м за время 10 с; при вязкости среды  $10^{-3}$  н·с/м<sup>2</sup> и температуре 288 К.
- 64.** Вычислите коэффициент диффузии частиц сахарной пыли при радиусе частиц, равном  $2 \cdot 10^{-6}$  м, вязкости воздуха –  $1,7 \cdot 10^{-5}$  н·с/м<sup>2</sup> и температуре - 283 К.
- 65.** Вычислите величину осмотического давления мучной пыли с массовой концентрацией  $1,5 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, учитывая, что средний радиус частиц аэрозоля равен  $2 \cdot 10^{-8}$  м, плотность дисперсной системы -  $2,2 \cdot 10^3$  кг / м<sup>3</sup> и температура – 293 К.

**66.** Определите численное значение числа Авогадро на основании следующих данных для дисперсной системы: среднее смещение частицы за 60 с равно 10,65 мкм, радиус частицы – 0,212 м, температура – 290 К и вязкость дисперсионной среды –  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ .

**67.** Определите частичную концентрацию гидрозоля  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , если его массовая концентрация равна 0,3 г/л, коэффициент диффузии сферических частиц золя –  $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{сут.}$ , плотность гидрозоля –  $4 \text{ г} / \text{см}^3$ , вязкость дисперсионной среды –  $10^{-3} \text{ н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$  и температура 293 К.

**68.** Рассчитайте осмотическое давление золя с массовой концентрацией  $2 \text{ кг} / \text{м}^3$ , если диаметр частиц равен  $6 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ , плотность их  $19,3 \text{ г} / \text{см}^3$ , температура 293 К.

**69.** Рассчитайте величину среднеквадратичного смещения частицы гидрозоля с радиусом частиц  $10^{-6} \text{ м}$  за 5 с при температуре 283 К и вязкости дисперсионной среды  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

**70.** Рассчитайте число частиц в гидрозоле, если масса дисперсной фазы равна  $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ , ее плотность –  $1,3 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$ , средний диаметр частиц  $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

### ***Методические указания***

*Броуновское движение дисперсных (раздробленных) частиц обусловлено непрерывными их соударениями с молекулами дисперсионной среды, находящимися в постоянном тепловом движении. Результирующая сила этих толчков хаотически передвигает дисперсную частицу в различных направлениях и ее сложный путь охватывает определенный объем пространства. Этот путь (в плоскости горизонтальной проекции на произвольно выбранную ось) характеризуется *средним сдвигом частицы* ( $\Delta X$ ) за время ( $\tau$ ). Он представляет собой отрезок прямой, соединяющий начальную точку движения ( $\tau = 0$ ) с положением частицы в момент времени  $\tau$ .*

Процесс самопроизвольного выравнивания концентраций дисперсных частиц по всему объему раствора называется *диффузией*. Скорость этого процесса характеризуется *коэффициентом диффузии*.

Величина смещения дисперсной частицы во времени описывается уравнением Эйнштейна-Смолуховского, выведенного на основании статистических законов:

$$\Delta X^2 = 2 \cdot D \cdot \tau, \quad (5-56)$$

где  $\Delta X^2$  – среднее квадратичное смещение (усредненная величина сдвига) дисперсной частицы, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – время, за которое происходит смещение частицы, с;

$D$  – коэффициент диффузии м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>.

Коэффициент диффузии для сферической частицы рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{R \cdot T}{N_A} \cdot \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (5-57)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $6 \cdot 10^{23}$  частиц/моль;

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Н·с/м<sup>2</sup> (Па·с);

$r$  – радиус частицы, м;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$\pi$  – число 3,14.

Уравнения (5-56) и (5-57) позволяют рассчитывать различные параметры, связанные с броуновским движением дисперсных частиц. Так, по экспериментальным значениям коэффициента диффузии можно рассчитать средний радиус сферических частиц, а затем молярную (мицеллярную) массу вещества

$$M = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A, \quad (5-58)$$

где  $M$  – мицеллярная масса вещества, кг/кмоль;

$\rho$  – плотность вещества мицеллы, кг/м<sup>3</sup>.

Отметим, что интенсивность броуновского движения частиц в дисперсных системах значительно ниже, чем в истинных растворах, что связано с относительно большими размерами дисперсных частиц. *Осмоз* – избирательная диффузия молекул дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану. *Осмотическое давление* – это давление, которое необходимо приложить к раствору по ту сторону мембраны, куда движутся молекулы растворителя, чтобы предотвратить

перенос растворителя, т. е. осмос. Явление осмоса применимо как к молекулярным, так и к коллоидным растворам.

Величина осмотического давления определяется только частичной концентрацией (концентрацией дисперсных частиц) и не зависит от их природы и размера. Для разбавленных дисперсных систем осмотическое давление рассчитывается по уравнению, аналогичному уравнению Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{\gamma}{M} \cdot R \cdot T, \quad (5-59)$$

где  $\pi$  – осмотическое давление, Н/м<sup>2</sup>;

$\gamma$  – массовая концентрация раствора, кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – молярная (мицеллярная) масса вещества, кг/кмоль.

Отметим, что для растворов высокомолекулярных соединений частичная масса совпадает с молярной.

Осмотическое давление, зависящее от числа кинетических единиц в единице объема, для дисперсных систем значительно меньше, чем для истинных растворов, т.к. концентрация частиц в коллоидной системе обычно очень мала по сравнению с концентрацией молекул в истинном растворе (при одинаковой весовой концентрации).

*Под удельной поверхностью дисперсной фазы* принято понимать суммарную поверхность частиц в единице объема или массы вещества. Так, для частиц шарообразной формы она будет равна:

$$S_{\text{уд.}} = n \cdot S_i = \frac{S_i}{V_i} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r}, \quad (5-60)$$

где  $S_{\text{уд.}}$  – удельная поверхность дисперсной фазы, м<sup>-1</sup>;

$S_i$  – площадь поверхности отдельной частицы, м<sup>2</sup>;

$n$  – число частиц в 1 м<sup>3</sup>;

$V_i$  – объем отдельной частицы, м<sup>3</sup>;

$r$  – средний радиус частицы, м;

$\pi$  – число 3,14.

Или 
$$S_{\text{уд.}} = S_i \cdot n_i = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (5-61)$$

где  $S_{\text{уд.}}$  – удельная поверхность дисперсной фазы, м<sup>2</sup>/кг;

$n_i$  – число частиц в 1 кг, равное  $1 / (4/3 \pi \cdot r^3 \cdot \rho)$ ;



$\rho$  – плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>.

*Общая поверхность* дисперсной системы определяется по уравнению

$$S_{\text{общ.}} = S_{\text{уд.}} \cdot V, \quad (5-62)$$

где  $V$  – объем дисперсной фазы, м<sup>3</sup>.

Характерным свойством дисперсных частиц является рассеяние ими света в виде светящегося конуса, что связано с явлением отражения света от поверхности частиц, преломлением света, если частицы прозрачные, и с дифракцией света. Таким образом, рассеяние света определяется гетерогенностью дисперсной системы и проявляется в виде эффекта Тиндаля.

## **Тема 10. Поверхностные явления в дисперсных системах**

### *Задания 71–80*

**71.** Адсорбционные явления в коллоидных системах. Физическая и химическая адсорбции. Типы связей между адсорбентом и адсорбтивом и причины их обуславливающие.

**72.** Молекулярная адсорбция на твердой поверхности. Уравнения изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Их анализ и сфера применимости.

**73.** Понятие свободной поверхностной энергии. Какие процессы могут протекать самопроизвольно на поверхности вещества?

**74.** Поверхностно-активные вещества. Описать причины и механизм проявления их поверхностной активности.

**75.** Адсорбция на поверхности раздела Ж / Г. Адсорбционное уравнение Гиббса, его анализ и область использования.

**76.** Классификация ПАВ по их химическому строению и по механизму действия. Особенности их адсорбции на поверхности жидкости.

**77.** Адсорбция ионов на твердой поверхности. Понятие об ионитах. Обратимая ионообменная адсорбция – основа ионообменной хроматографии.

### Методические указания

На границе раздела фаз, например жидкости и воздуха, молекулы вещества в глубине одной из фаз и на ее поверхности энергетически не равноценны. На молекулу внутри фазы со всех сторон действуют межмолекулярные силы, уравнивающие друг друга. А на поверхностную молекулу со стороны дисперсной фазы, с одной стороны, и дисперсионной среды – с другой, действуют силы, разные по величине. Таким образом на поверхности дисперсных частиц появляется избыточная энергия. Такая картина характерна для любых поверхностей раздела фаз. Чем больше поверхность раздела, тем больше накопленная поверхностная энергия в межфазном поверхностном слое. Это является причиной неустойчивости системы, поскольку в ней самопроизвольно могут протекать процессы, направленные на снижение поверхностной энергии путем уменьшения величины удельной поверхности (например, капля жидкости всегда стремится принять форму шара, поскольку при данном объеме форма шара обладает минимальной поверхностью).

Величина поверхностной энергии определяется уравнением

$$F = \sigma \cdot S, \quad (5-63)$$

где  $F$  – свободная поверхностная энергия, Дж;

$\sigma$  – величина поверхностного натяжения, Дж/м<sup>2</sup>;

$S$  – поверхность дисперсных частиц (площадь поверхности раздела), м<sup>2</sup>.

Самопроизвольные процессы, идущие с уменьшением площади поверхности  $S$ , называются *коагуляцией*, а процессы, идущие с уменьшением  $\sigma$ , в частности при увеличении концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией его в объеме фазы, называются *адсорбцией*.

*Адсорбция* – процесс самопроизвольного поглощения вещества (адсорбтива) поверхностью адсорбента. Уравнение Гиббса устанавливает взаимосвязь величины адсорбции ( $\Gamma$ , кмоль/кг или кмоль/м<sup>2</sup>) с изменением поверхностного натяжения ( $\sigma$ , Дж/м<sup>2</sup>) от концентрации раствора ( $C$ , кмоль/м<sup>3</sup>).

$$\Gamma = - \frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (5-64)$$

где  $C$  – концентрация раствора, кмоль/м<sup>3</sup>;

$R$  и  $T$  – общепринятые обозначения;

$d\sigma/dC$ , производная, являющаяся мерой поверхностной активности, может быть определена графически по зависимости поверхностного натяжения от концентрации (при  $\sigma \rightarrow 0$ ).

*Физические процессы молекулярной адсорбции на твердой поверхности* описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха.

*Уравнение Ленгмюра:*

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{C}{C+a}, \quad (5-65)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, кмоль/кг или кмоль/м<sup>2</sup>;

$\Gamma_{\max}$  – величина предельной адсорбции, кмоль/кг (кмоль/м<sup>2</sup>);

$C$  – концентрация раствора, кмоль / м<sup>3</sup>;

$a$  – константа равновесия адсорбции.

Это уравнение хорошо описывает адсорбцию для малых и больших концентраций растворов (или давлений газа).

*Эмпирическое уравнение Фрейндлиха:*

$$\Gamma = \frac{n}{m} = K \cdot C^{1/a}, \quad (5-66)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции, кмоль/кг (кмоль/м<sup>2</sup>);

$n$  – количество вещества-адсорбтива, кмоль;

$m$  – масса адсорбента, кг;

$K$  – константа;

$1/a$  – константа (адсорбционный показатель), зависит от природы адсорбента и температуры,  $1/a = 0,1-1$ .

Уравнение (5-66) хорошо описывает адсорбцию для интервала средних концентраций растворов (или давлений газа).

Адсорбция на жидкой поверхности может приводить как к уменьшению поверхностного натяжения (например, при адсорбции малорастворимых, дифильных поверхностно-активных веществ), так и к его увеличению (в частности, при адсорбции поверхностно-инактивных веществ, т.е. хорошо растворимых в воде неорганических электролитов), или не изменять его (растворы сахаров в воде). В последнем случае вещество распределяется равномерно между поверхностным слоем и объемом раствора.

Адсорбция кислорода на поверхности мелких порошков и аэрозолей в ряде случаев может приводить к резкому ускорению процесса окисления дисперсной фазы, что может стать причиной самовозгорания и даже взрыва, например, мелкодисперсной муки, мучной, сахарной пыли и т. п. Ионная адсорбция может быть обратимой или необратимой. Обратимая адсорбция является основой ионообменной хроматографии.

## Тема 11. Электрокинетические свойства дисперсных систем

### Задания 78–87

**78.** Золь  $\text{BaSO}_4$  получен смешением некоторых объемов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы, если в электрическом поле гранула перемещается к аноду. Какой электролит взят в избытке?

**79.** В каком объемном соотношении следует смешать 0,029 %-ный раствор  $\text{NaCl}$  и 0,001 н раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы получить незаряженные частицы золя  $\text{AgCl}$ ? Плотность раствора  $\text{NaCl}$  равна 1 г/мл.

**80.** Напишите формулы золь:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , стабилизированного  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , стабилизированного  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Для какого из указанных золь лучшим коагулятором является  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

**81.** Напишите формулу золя золота  $\text{Au}$ , стабилизированного  $\text{KAuO}_2$ . У какого из электролитов –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$  – порог коагуляции будет иметь меньшую величину?

**82.** Напишите формулы мицеллы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , стабилизированной  $\text{AlCl}_3$ . Какой из электролитов –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{FeCl}_3$  – являются лучшим коагулятором для указанных золь?

**83.** Золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получен гидролизом  $\text{FeCl}_3$ . Напишите формулу мицеллы, если в растворе при образовании частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  присутствуют ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ . Укажите знак заряда гранулы.

**84.** Вычислите скорость электрофореза дисперсных частиц, если электрокинетический потенциал составляет 0,058 В, градиент напряженности внешнего поля равен  $5 \cdot 10^{-2}$  В/м, вязкость среды –  $10^{-3}$

Па·с, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 81$  и электрическая константа –  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

**85.** Определите величину электрокинетического потенциала частицы, если при электрофорезе за 180 с смещение границы составило  $5 \cdot 10^{-7}$  м, градиент напряженности внешнего поля –  $1 \cdot 10^{-1}$  В/м, диэлектрическая проницаемость среды – 81, электрическая константа –  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, вязкость среды –  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

**86.** Напишите строение мицеллы золя, образованного в результате взаимодействия указанных веществ (избытка одного, затем другого вещества): 1)  $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ ; 2)  $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ . Назовите составляющие компоненты мицеллы.

**87.** Золь  $\text{AgJ}$  получен смешением 8 мл раствора  $\text{KJ}$  с молярной концентрацией 0,05 моль/л и 10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с молярной концентрацией 0,02 моль/л. Напишите формулу образовавшейся мицеллы. К какому электроду будет двигаться гранула в электрическом поле?

### *Методические указания*

В дисперсной системе за счет избирательной адсорбции твердыми частичками одного из ионов электролита на поверхности раздела фаз может возникать двойной электрический слой (ДЭС) определенного строения. Так, при получении мелкодисперсного осадка иодида серебра из хорошо растворимых исходных компонентов по реакции



для стабилизации, повышения устойчивости образующегося золя  $\text{AgJ}$  всегда берется небольшой избыток одного из электролитов. Тогда избыточные над стехиометрией реакции (II-12) одноименные осадку ионы  $\text{Ag}^+$  (в случае избытка в растворе  $\text{AgNO}_3$ ) или  $\text{J}^-$  (при избытке  $\text{KJ}$ ) будут адсорбироваться на поверхности осадка  $\text{AgJ}$ , встраиваясь в его кристаллическую решетку. Избыточно адсорбированные ионы носят название *потенциалопределяющих ионов*. Они образуют внутреннюю часть ДЭС. К ним притягиваются электростатическими силами ионы противоположного знака заряда (*противоионы*) –  $\text{NO}_3^-$  (в первом случае) или  $\text{K}^+$  (во втором), образуя внешнюю обкладку ДЭС. При этом часть противоионов будет находиться в растворе у самой поверхности дисперсной фазы (*плотный слой*), а часть сохра-

няет способность к подвижному распределению в растворе вблизи поверхности гранулы, образуя «облако» из диффузных противоионов (*диффузный слой*). Такая коллоидная частица вместе с противоионами называется *мицеллой* и в целом является электронейтральной. Однако сама твердая фаза в первом случае адсорбции будет заряжена положительно, а во втором случае – отрицательно. Отметим также, что для образования на поверхности дисперсной фазы ДЭС достаточно даже ничтожно малого количества электролита.

Изложенное выше строение мицеллы изображают в коллоидной химии в виде формул:



где  $m$  – количество молекул  $\text{AgJ}$  в частице;

$n$  – количество потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности твердой частицы;

$(n-x)$  – количество противоионов, притянутых электростатическими силами к потенциалопределяющим ионам в виде плотного слоя;

$x$  – количество диффузных противоионов (слой «рыхлой» структуры), располагающихся на некотором расстоянии от плотного слоя.

В этих формулах частички  $\text{AgJ}$  являются *зародышем* (или *агрегатом*) мицеллы; зародыш вместе с потенциалопределяющими ионами дают *ядро* мицеллы; ядро с плотной частью противоионов составляют заряженную *гранулу* (или *частицу*), а гранула совместно с диффузными противоионами образуют *мицеллу*.

Наличие ДЭС обуславливает электрокинетические явления в дисперсных системах, т.е. передвижение твердой или жидкой дисперсной фазы под воздействием приложенной к системе разности потенциалов. С другой стороны, в случае принудительного передвижения частиц или жидкости в дисперсной системе появляется электрическое поле. Так, если пропускать постоянный ток через мицеллярный раствор, то наблюдается направленное движение коллоидных частиц относительно жидкой дисперсионной среды к катоду в первом из рассмотренных выше случаев (5-68), или к аноду – во втором (5-69). Это явление получило название *электрофореза*. Наблюдение за электрофорезом позволяет по направлению движения дисперсной фазы определять знак заряда коллоидных частиц.

Если же дисперсной фазе придать неподвижность относительно движущейся жидкости и к такой системе приложить разность потенциалов, то в электрическом поле за счет движения ионов диффузной части ДЭС происходит направленное передвижение жидкости к соответствующему полюсу. Такая реализация процесса носит название *электроосмоса*. Причина электрофореза и электроосмоса, как и других электрокинетических явлений, заключается в разноименности зарядов твердой и жидкой фазы, а их движение вызывается приложенной извне разностью потенциалов. Отметим при этом, что при движении, например, отрицательно заряженной гранулы к аноду диффузные противоионы лишь частично двигаются к катоду, тогда как оставшаяся часть диффузного слоя вследствие значительных электрических и адсорбционных сил в мицелле вместе с мицеллой движется к полюсу своего знака заряда. Причем электрофорез, например, следует рассматривать не как простое движение ионов, а как перенос зарядов, сопровождающийся направленным взаимным обменом противоионами между соседними мицеллами. Описанный трансляционный механизм электрокинетических явлений подтвержден тем фактом, что электроосмос наблюдается только в сильноразбавленных растворах электролитов, поскольку в растворах с высокой концентрацией диффузная часть ДЭС предельно сжата и практически все противоионы располагаются в плотном слое.

Явления электрофореза и электроосмоса широко применяются в исследовательской и прикладной практике. Электрофорез белков используется, например, для их разделения и анализа, а электроосмос применяется для удаления влаги из пористых систем.

При движении одной фазы относительно другой в коллоидной системе проявляется скачок потенциала между жидкостью, непосредственно связанной с поверхностью гранулы, и всей остальной жидкостью. Этот потенциал получил название *электрокинетического* (или *дзета-*) *потенциала*. Чем больше слой противоионов ДЭС (или чем больше ионов находится в диффузной части), тем больше значение  $\xi$ -потенциала. Состояние дисперсной системы, при котором  $\xi$ -потенциал равен нулю, называется *изоэлектрическим состоянием*. Величина дзета-потенциала (в вольтах) рассчитывается по формуле

$$\xi = \frac{u \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (5-70)$$

где  $u$  – скорость передвижения границы золь – жидкость при электрофорезе, м/с;

$\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Па·с;

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды (для воды она равна 81);

$\epsilon_0$  – электрическая постоянная жидкости, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;

$H$  – градиент напряженности внешнего поля, В/м.

## Тема 12. Устойчивость дисперсных систем

### Задания 88–100

**88.** Быстрая и медленная коагуляции. Теория быстрой коагуляции Смолуховского. Константа коагуляции и время половинной коагуляции.

**89.** Порог коагуляции. Правило Шульце - Гарди.

**90.** Вычислите объем раствора сульфата алюминия концентрацией  $0,01$  кмоль/м<sup>3</sup> для коагуляции  $0,001$  м<sup>3</sup> золя сульфида мышьяка, если его порог коагуляции равен  $9,6 \cdot 10^{-7}$  кмоль/м<sup>3</sup>.

**91.** Рассчитайте порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление его  $0,1$  н раствора объемом  $0,005$  л вызывает коагуляцию золя объемом  $0,015$  л.

**92.** Понятие агрегативной и кинетической неустойчивости дисперсной системы. Причины их вызывающие. Скрытая и явная коагуляции.

**93.** Коагуляция дисперсной системы. Скорость коагуляции. Причины, вызывающие процесс самопроизвольной коагуляции.

**94.** Влияние электролитов на процесс коагуляции дисперсных систем. Объяснить понятие о пороге коагуляции. Правило Шульце - Гарди.

**95.** Пороги коагуляции золя при действии на него электролитами оказались равными (ммоль/л):  $\text{NaNO}_3 = 250,0$ ;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 20,0$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 0,5$ . Определите, какие ионы электролитов являются коагулирующими и как заряжены частицы золя.

**96.** Определите, как расположатся пороги коагуляции в ряду  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  для золя кремниевой кислоты, частицы которой заряжены отрицательно.



97. Вычислите объём раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с концентрации  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ , необходимый для коагуляции  $10^{-3} \text{ м}^3$  золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ ? Порог коагуляции равен  $96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ .

98. Для коагуляции  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя  $\text{AgI}$  необходимо  $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , концентрация которого  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ . Определите порог коагуляции золя.

99. Вычислите объём раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  необходимый для коагуляции  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Концентрация раствора электролита  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ , порог коагуляции  $\gamma = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$ .

100. Рассчитайте время половинной коагуляции и константу коагуляции которого золя по следующим данным:

$\tau, \text{с}$	0	7,0	15,0	20,2	28,0
$n \cdot 10^{-15}, \text{ част/м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

Проверьте графически поведение золя на соответствие теории Смолуховского.

### *Методические указания*

Некоторые дисперсные системы могут существовать неограниченно долго, однако большинство из них являются неустойчивыми и постепенно разрушаются. Мицеллы самопроизвольно или под влиянием каких-либо внешних воздействий могут слипаться, всплывать или оседать, разрушаться и т.д. *Устойчивость дисперсной системы* характеризуется способностью дисперсной фазы сохранять во времени как исходные размеры частиц, так и равномерность распределения их в объёме дисперсионной среды. Наличие электрического заряда на поверхности частиц является важным условием сохранения устойчивости дисперсных систем.

*Агрегативная неустойчивость* дисперсных систем обусловлена избытком свободной поверхностной энергии на межфазной границе, что приводит к самопроизвольному образованию агрегатов и последующему их слипанию. В итоге система разделяется на два слоя – жидкость (дисперсионная среда) и плотный осадок (дисперсная фаза).

*Кинетическая (седиментационная) неустойчивость* проявляется в оседании частичек дисперсной фазы под влиянием силы тяжести.

*Коагуляция* – процесс самопроизвольного укрупнения (слипания) дисперсных частиц, который может происходить при действии на

дисперсную систему различных факторов: интенсивного перемешивания, нагревания или охлаждения, облучения светом или пропускания электрического тока, добавления к системе электролитов и др.

Во всех случаях воздействия на систему происходит уменьшение энергии связи диспергированных частиц с окружающей их дисперсионной средой. Так, добавление электролита вызывает сжатие диффузного слоя в коллоидной частице и, следовательно, понижение величины электрокинетического потенциала. Это приводит к уменьшению электростатического отталкивания коллоидных частиц и, как следствие, к большей вероятности их слипания. Минимальная концентрация электролита, добавляемого к дисперсной системе, при которой наступает явная коагуляция, носит название *порога коагуляции* ( $\gamma$ ). Порог коагуляции определяется температурой, природой добавленного электролита, знаком заряда добавляемого иона (действует прежде всего ион, заряженный противоположно коллоидным частицам), и величиной заряда этого иона. Так, для трех-, двух- и однозарядных ионов явная коагуляция наступает при концентрации электролитов, относящихся между собой как 1 : 10-50 : 500-1000 (приближенное *правило Шульце-Гарди*).

Связь объема золя с объемом раствора электролита и его концентрацией, вызвавшим коагуляцию, то есть порог коагуляции рассчитывается по уравнению:

$$\gamma = \frac{C \cdot V_{\text{эл.}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (5-71)$$

где  $\gamma$  – порог коагуляции, кмоль/м<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация раствора электролита, кмоль/м<sup>3</sup>;

$V_{\text{эл.}}$  – объем раствора электролита, м<sup>3</sup>;

$V_{\text{золя}}$  – объем золя, м<sup>3</sup>.

Теорию быстрой коагуляции разработал *Смолуховский*. Ему принадлежит *уравнение для расчета константы скорости коагуляции (K)*:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (5-72)$$

где  $n_0$  и  $n$  – число частиц в единице объема системы до начала коагуляции и к моменту времени  $\tau$ , соответственно;

$\tau$  – время коагуляции, с.

Константа скорости коагуляции зависит от коэффициента диффузии для частиц и их радиуса следующим образом:

$$K = 8 \cdot \pi \cdot D \cdot r. \quad (5-73)$$

Учитывая уравнение (5-73) и уравнение Эйнштейна (5-57), окончательное уравнение для константы скорости коагуляции принимает вид:

$$K = \frac{4 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot N_A}, \quad (5-74)$$

где  $K$  – константа скорости коагуляции ( $\text{м}^3/\text{с}$ ),

$\eta$  – вязкость среды,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;

$N_A$  – число Авогадро.

Смолуховский ввел также понятие *о времени половинной коагуляции*, согласно которому время, необходимое для уменьшения первоначального числа частиц в два раза, связано с их исходным числом следующим образом:

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}, \quad (5-75)$$

где  $\theta$  – время половинной коагуляции, с;

$\tau$  – время от начала коагуляции, с.

Если это уравнение привести к виду

$$\frac{n_0}{n} = 1 + \frac{\tau}{\theta}, \quad (5-76)$$

то из него следует, что если построить график в координатах  $n_0 / n = f(\tau)$  и он будет представлять собой прямую линию, то это служит показателем соответствия экспериментальных данных теории Смолуховского.

### Тема 13. Микрогетерогенные системы

#### Задания 101–110

**101.** Эмульсии: классификация, условия их образования и свойства. Примеры эмульсий среди продуктов питания.

**102.** Суспензии: способы их образования, устойчивость и свойства. Примеры суспензий из продуктов питания.

**103.** Микрогетерогенные системы: получение, стабилизация и примеры этих систем среди продуктов питания. Аэрозоли.

**104.** Пены: условия их образования и свойства. Роль пенообразования в технологии приготовления кондитерских изделий и примеры использования пен.

**105.** Аэрозоли: классификация, методы образования, свойства и применение в пищевой промышленности.

**106.** Пасты: образование, свойства и практическое применение.

**107.** Порошки: общая характеристика, классификация и применение в пищевой промышленности.

**108.** Студни как эластичные гели. Механизм их образования и факторы, определяющие скорость студнеобразования. Процессы студнеобразования в пищевой технологии.

**109.** Набухание полимерных веществ. Теплота и давление набухания.

**110.** Явления синерезиса и тиксотропии в дисперсных системах. Наблюдаются ли эти явления в продуктах питания?

### ***Методические указания***

Как было сказано выше, к микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы более  $10^{-5}$  см.

*Эмульсии* – это тонкодисперсные системы (типа Ж/Ж), в которых в жидкости диспергированы одна или несколько жидких фаз. Все фазы в эмульсиях являются подвижными. Дисперсионная среда (чаще всего – вода) и дисперсная фаза должны сильно отличаться по полярности и, следовательно, не смешиваться. В эмульсиях размеры частиц (капелек) дисперсионной среды меняются в широких пределах. В общем случае в эмульсионных системах неполярную или малополярную жидкую фазу называют *маслом*, а *водой* – более полярную фазу (независимо от их природы). Тогда эмульсии классифицируют на два типа – *масло в воде* и *вода в масле*. Дисперсной фазой здесь называют компонент, содержащийся в эмульсии в меньшем количестве. Примерами эмульсий могут служить молоко, сливочное масло,

сливки, сметана и др. Причем молоко – важнейшее сырьё для молочной промышленности – является природной эмульсией, устойчивость которой придают белки, экранирующие наружную поверхность жировых частиц. Таким образом, молоко и сливки представляют собой стабилизированную животными белками эмульсию жиров в воде. К природным эмульсиям относится также яичный желток и многие другие.

*Разбавленные* эмульсии содержат около 0,1%-ной дисперсной фазы. Их частицы (диаметр капелек, как правило, около  $10^{-5}$  см) несут электрический заряд и это благоприятствует их агрегативной устойчивости. В разбавленных эмульсиях наблюдаются броуновское движение, диффузия, рассеяние света и т.п.

Эмульсии с содержанием дисперсной фазы  $\approx 74\%$  (указываемый процент жирности молока, например, означает концентрацию дисперсной фазы) относят к *концентрированным*. Размер капелек в них составляет уже  $10^{-3} - 10^{-4}$  см, поэтому они легко седиментируют и их устойчивость полностью определяется наличием стабилизатора.

К *сильноконцентрированным* эмульсиям относят маргарин, сливочное масло, майонезы и соусы, для которых объемная концентрация диспергированного вещества составляет более 74 %, и даже может быть близка к 100 %. Примером сильноконцентрированных эмульсий типа масло в воде, содержащих частично воздух, могут служить кремы, которые бывают нескольких составов. Так, масляные кремы получают путем сбивания сливочного масла с сахарным сиропом и добавлением молока и яиц. Белково-сбивные кремы изготавливают из белков, раствора сахара и других веществ.

Уместно отметить, что организм хорошо усваивает только эмульгированные жиры (молоко, сливки, сметана, сливочное масло), предпочитая в продуктах питания эмульсии типа масло в воде. Поэтому, например, растительное масло или животный жир, находящиеся в пище не в эмульгированном состоянии, организм сам способен самопроизвольно диспергировать и переводить в эмульсию. Это происходит вначале в желудке, а затем в двенадцатиперстной кишке под воздействием содержащихся в желчи поверхностно-активных веществ, являющихся природными эмульгаторами (холевые кислоты).

Эмульсии получают преимущественно путем механического диспергирования при сильном перемешивании, встряхивании, а также методом выдавливания дисперсной фазы в дисперсионную среду под давлением через тонкие отверстия и др. Существенным свойством

эмульсий, как и других микрогетерогенных систем, является их относительная неустойчивость и легкость слияния капелек дисперсной фазы при их столкновениях. Это является следствием избытка свободной энергии на межфазной поверхности. В пределе процесс слияния может привести к расслоению эмульсии на две самостоятельные фазы. Разрушение эмульсий происходит также под воздействием добавляемых к коллоидной системе растворов электролитов. Процесс при этом подчиняется правилу Шульце - Гарди.

Для повышения устойчивости эмульсий активно используются стабилизаторы, которые называют *эмульгаторами* (часто это поверхностно-активные вещества или тонкоизмельченные порошки). Эмульгаторы адсорбируются на границе раздела капли и дисперсионной среды и определяют не только устойчивость, но и тип эмульсии. Так, энергичное механическое перемешивание молока в присутствии белковых веществ-эмульгаторов делает эмульсию гомогенной, высокодисперсной, не расслаивающейся (сливки). В общем случае стабилизация эмульсий масло в воде лучше реализуется гидрофильными эмульгаторами, а эмульсий вода в масле – гидрофобными. Однако добавление к эмульсии даже в стабилизированном состоянии электролитов (или использование других приемов) может приводить к *обращению фаз* и переходу эмульсии из одного типа в другой. Например, при переработке молока (эмульсия масла в воде) механическое воздействие приводит к обращению фаз. В результате можно выделить сливочное масло, относящееся к эмульсии типа вода в масле.

*Пены* – это лиофобные дисперсные системы (типа Г/Ж), в которых объем дисперсной газовой фазы (чаще всего это воздух) намного превышает объем дисперсионной среды. Между пузырьками газа располагается тонкая пленка жидкости. Отношение объема пены к объему исходного раствора пенообразователя называется *кратностью пены* (может достигать 1000). За меру устойчивости пен обычно принимают время, в течение которого пена существует. Пены получают методами диспергирования или конденсации. Они образуются только в растворах, чистые жидкости практически не образуют пену. Для стабилизации пен используют высокомолекулярные соединения, например белковые вещества, спирты, жирные кислоты, белки, сапонин (глюкозид) и др. Белки и сапонин дают жесткие и прочные пены. Желатин наиболее устойчивую пену образует в своей изоэлектрической точке, при которой он имеет самую низкую растворимость. Особое место среди стабилизаторов пенообразования занимают мыла,

образующие пены исключительной устойчивости. Использование для стабилизации полимеризующихся материалов приводит к получению таких материалов, как пенопласт, пенобетон, пенорезина и др. Процесс пенообразования часто применяется для удаления из раствора нежелательных примесей, при этом сам пенообразователь удаляется из раствора вместе с пеной и примесями. Таким путем в сахарном производстве производят очистку диффузного сока, заставляя его пениться, отбирая пену. В качестве примеров низкоконцентрированных систем типа Г/Ж, в которых отдельные газовые пузырьки (углекислый газ) находятся на относительно большом расстоянии друг от друга, могут служить газированная вода, пиво и шипучее вино. Системы такого типа являются в обычных условиях крайне неустойчивыми и существуют недолго.

Значительный интерес для кондитеров представляют пены типа Г/Т, в которых пузырьки газа окружены твердой оболочкой (твердые пены). Вспененные пищевые продукты более привлекательны, усиливают вкусовые качества пищи (пастила, зефир, безе, суфле, популярный торт «Птичье молоко»). Вспенивание используется и при изготовлении теста.

*Аэрозоли* – это дисперсные системы типа Т/Г и Ж/Г, в которых дисперсионной средой служит воздух или другой газ. Аэрозоли содержат частицы размерами от  $10^{-7}$  до  $10^{-1}$  см и являются весьма полидисперсными системами. Частицы в них находятся в броуновском движении, проявляют поверхностную адсорбцию и рассеивают свет. На поверхности частиц аэрозолей чаще всего отсутствуют двойные электрические слои, но если на них происходит адсорбция соответствующих веществ, то частицы могут нести поверхностный заряд. Свойства этих систем меньше всего зависят от вида газовой фазы.

Аэрозоли подразделяются на *туманы, пыли и думы*. Если диспергированное вещество находится в газе в твердом виде, то такую пылеобразную систему относят к пыли или дыму (Т/Г). Если диспергированное вещество жидкое – это туман (Ж/Г). *Туманы* (конденсационные аэрозоли, размеры частиц  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  см) образуются при конденсации из пересыщенных паров или в результате газовых реакций. *Пыли и думы* (диспергационные и конденсационные аэрозоли) образуются при горении или раздроблении твердых веществ, или при распылении порошков. Размеры их частиц составляют, соответствен-

но, более  $10^{-3}$  см и  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  см. Все эти системы агрегативно неустойчивы и могут давать опасные взрывчатые смеси с воздухом.

*Порошки* – это аэрозоли (тип Т/Г), скоагулировавшие и образовавшие осадок, а также грубодисперсные системы, которые вследствие значительного размера своих частиц лишены кинетической устойчивости. При осторожном высушивании суспензии получается порошок. Большую роль для практического использования порошков играет величина их удельной поверхности (размер частиц). Так, от степени дисперсности порошков зависят вкусовые качества какао, муки и др.

Прилипаемость частиц к различным поверхностям сильно зависит от их природы, влажности, формы и усиливается с уменьшением размера частиц.

*Суспензии* – это взвеси порошков в жидкости (тип Т/Ж). Дисперсная фаза в суспензиях содержит частицы сравнительно больших размеров ( $>10^{-4}$  см), поэтому суспензии седиментационно (т.е. по способности к оседанию) неустойчивы. Они практически не обнаруживают осмотического давления, броуновского движения и диффузии. Частицы могут нести на своей поверхности двойной электрический слой, что способствует их стабилизации, но под влиянием электролитов суспензии коагулируют или образуют агрегаты, причем коагулированная суспензия обычно легко пептизируется. Суспензии гидрофильных частиц стойки в воде, но нестойки в углеводородах. Их стойкость повышается в присутствии поверхностно-активных веществ. Повышению стабильности суспензий способствует также образование заряда на поверхности частиц (мицеллирование).

*Пасты* – это высококонцентрированные стабилизированные суспензии (типа Т/Ж), в которых частицы дисперсной фазы связаны за счет молекулярных сил и по этой причине не способны к взаимному перемещению. В таких высоковязких (пластично-вязких) системах почти вся дисперсионная среда сольватно связана с дисперсной фазой. Таким образом, пасты занимают промежуточное положение между порошками и суспензиями. В них могут протекать процессы, характерные для коллоидных систем с внутренней структурой (синерезис и др.) Большое практическое значение таких концентрированных систем обусловлено их пластичностью.



## Тема 14. Высокомолекулярные соединения и свойства их растворов

### *Задания 111–121*

111. Высокомолекулярные соединения: их признаки и особенности строения.
112. Высокомолекулярные соединения их сходство и отличия от низкомолекулярных веществ и коллоидных растворов.
113. Свойства растворов высокомолекулярных соединений.
114. Набухание и растворение высокомолекулярных соединений.
115. Механизм растворения высокомолекулярных соединений.
116. Теплота и давление набухания высокомолекулярных соединений.
117. Степень набухания ВМС и факторы, влияющие на ее величину.
118. Устойчивость растворов высокомолекулярных соединений.
119. Коагуляция и коацервация растворов ВМС.
120. Полиэлектролиты: важнейшие представители и их изменения в процессе кулинарной обработки.
121. Примеры и роль высокомолекулярных соединений, используемых в качестве пищевых добавок на предприятиях общественного питания и в пищевой промышленности.

### *Методические указания*

*Высокомолекулярными соединениями (ВМС)* принято называть вещества с молекулярной массой более 10 000. Они состоят из гигантских молекул, которые содержат преимущественно повторяющиеся и химически связанные между собой одинаковые группировки – мономерные звенья. Для того, чтобы наглядно представить себе в виде модели одну молекулу природного высокомолекулярного соединения – каучука, следует уподобить ее нитке, длиной около 1,5 метров.

*Конформацией макромолекул* называют энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие при поворотах мономерных звеньев внутри макромолекулы без разрыва химических связей.

Растворы ВМС представляют собой гомогенные, термодинамически устойчивые и обратимые системы. Однако они проявляют ряд свойств, которые присущи также и обычным коллоидным растворам. Последнее связано с тем, что молекулы ВМС, свернутые в клубок, по своим размерам вполне сравнимы с размерами коллоидных частиц. Кроме того, их макромолекулы могут взаимодействовать между собой и объединяться в ассоциаты. При этом, если повышать концентрацию ВМС или понижать температуру, то время существования ассоциатов увеличивается настолько, что вполне можно рассматривать их как своеобразную фазу. Далее, белок желатина, например, с водой дает истинный раствор, а в спиртовом растворе – коллоидный, образуя золь. Из ВМС (полимеров) можно образовать суспензии, эмульсии и пены. Для растворов ВМС характерны поверхностные явления – адсорбция и адгезия, в результате которых они способны рассеивать свет, и их макромолекулы совершают броуновское движение. Таким образом, растворы ВМС являются носителями признаков как истинных, так и коллоидных растворов.

Известны *природные высокомолекулярные вещества* - это тысячи различных белков (протеины), крахмал и целлюлоза (высшие полисахариды), пектиновые вещества, каучук, шелк, шерсть, казеин молока, ферменты, коллаген (и продукты его распада – желатин и клей) и т.д. Слезы человека также содержат ВМС – лизоцим и другие белки, способные рассеивать свет и в определенных условиях усиливать блеск глаз. *Искусственные ВМС* получают методами полимеризации (полиэтилен, полистирол, фторопласт) или поликонденсации (найлон, полиамиды и др.) из мономерных молекул. Поэтому термины ВМС и полимер можно с малой долей условности считать равнозначными. Кроме названных выше органических ВМС имеются высокомолекулярные соединения и неорганической природы – слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз и др. Важно отметить, что при синтезе ВМС всегда получают макромолекулы различной длины (полидисперсность), что оказывает влияние на проявляемые полимерами свойства. Поэтому реальные ВМС всегда характеризуются некоей усредненной молярной массой. Для выделения после синтеза более однородных по молярной массе ВМС используются методы фракционирования раствором или осаждением. Для очистки ВМС от низкомолекулярных

органических веществ или электролитов применяются соответственно методы диализа (иногда вымачивания) и электролиза.

Макромолекулы ВМС могут быть линейными (полиэтилен), разветвленными (крахмал), пространственными (фенолформальдегидные смолы) или сшитыми (ионообменные смолы – иониты). Они могут свертываться, образуя клубки (глобулы), выпрямляться или укладываться в ориентированные структуры – пачки (или пучки).

Понятие агрегатного состояния не применимо к ВМС. Для этих целей применяется понятие фазового (в структурном смысле) состояния. По сути, понятие фазового состояния характеризует порядок взаимного расположения молекул. В этом смысле ВМС могут находиться в кристаллическом, аморфном и, чрезвычайно редко, в газообразном фазовом состояниях, причем наиболее типичным является аморфное состояние. Последнее дополнительно подразделяется на стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Переход из одного состояния в другое всегда протекает не резко, а в некотором интервале температур.

При помещении ВМС в растворитель происходит поглощение растворителя и соответствующее увеличение объема и массы полимера, идет процесс *набухания*. *Степень набухания* ( $\alpha$ ) рассчитывается по уравнению:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (5-77)$$

где  $m$  - масса набухшего ВМС, г;

$m_0$  – масса исходного ВМС, г.

Если каким-либо способом воспрепятствовать увеличению объема ВМС при его набухании, то со стороны ВМС может проявляться чрезвычайно высокое *давление набухания*, достигающее нескольких атмосфер (пример – дробление скал древесными клиньями, заливаемыми водой). Для таких пищевых масс, как горох, бобы и различные зерновые продукты давление набухания может достигать десятков и даже сотен атмосфер.

Процесс набухания высокомолекулярного вещества (например, клейстеризация крахмала или образование из муки теста) связан с взаимодействием макромолекул с молекулами растворителя, и степень набухания ВМС зависит как от природы ВМС, так и от природы растворителя. Набухание полярного ВМС протекает только в полярном растворителе, а

неполярного – только в неполярном (напомним полезное эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном»). Набухание ВМС может быть ограниченным (до определенного значения  $\alpha$ ) или неограниченным (до полного растворения полимера). Так, агар-агар неограниченно набухает в теплой воде, но ограниченно – в холодной. Неограниченно набухают в горячей воде крахмал и желатин. Набухание полимеров обычно происходит очень медленно.

Причина набухания кроется в межмолекулярном взаимодействии ВМС и растворителя, реализуемого путем *сольватирования* (связывания) малыми молекулами растворителя макромолекул полимера, что приводит к разрушению связей между отдельными макромолекулами. Разделение клубка макромолекул, в котором они связаны вандер-ваальсовыми силами, возможно в процессе набухания ВМС в том случае, если работа разделения молекул оказывается меньше энергии их сольватации. Тогда процесс набухания ВМС приводит к самопроизвольному растворению полимера. Как было показано в разделе I, самопроизвольное растворение может происходить при условии, если система удовлетворяет уравнению, показывающему направление изменения потенциала Гиббса при набухании ВМС (см. темы I - 2 и I - 4):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (\text{при } T \text{ и } P \text{ постоянных}).$$

Заметим только, что для набухания полимера очень важную, а в ряде случаев и определяющую роль играет энтропийный фактор.

Рассмотренные положения по набуханию ВМС и получению их растворов относятся к линейным полимерам. Они не распространяются на полимеры, структура которых представляет собой пространственную молекулярную сетку. Для их растворения требуется затратить значительно большую энергию, чем энергия сольватации, т.к. в этом случае для полного растворения необходимо разорвать в сетке химические связи.

Набухание ВМС сопровождается выделением *теплоты набухания*, что связано с взаимодействием молекул полимера и растворителя. Происходит также и уменьшение общего объема системы (*контракция*), поскольку молекулы растворителя более структурно упорядоченно (компактно) располагаются около сольватируемых макромолекул, чем они находились в собственном растворе.

Добавление к истинному раствору ВМС электролитов уменьшает сольватирующую способность растворителя и система в итоге может

быть нарушена, т.е. может произойти выделение высокомолекулярного вещества из раствора и полимер как бы отделится от растворителя (появляются волокна, хлопья, творожистые осадки). Этот процесс называется *высаливанием*.

Механизм высаливания состоит в том, что сольватирующие ВМС молекулы растворителя начинают взаимодействовать с электролитом, сольватная оболочка около макромолекулы разрушается, происходит десольватация макромолекулы и, как следствие, резко снижается растворимость ВМС, т.е. происходит его «высаливание». Способность ВМС «высаливаться» из растворителя резко возрастает с увеличением молярной массы полимера. На этом основано фракционирование полидисперсного ВМС по молярной массе, которое используется, в частности, для разделения смеси белков различной молярной массы.

Процесс «высаливания» может приводить к появлению в системе другой жидкой студнеобразной фазы в виде мельчайших капель, концентрация ВМС в которых выше, чем в исходном растворе. Это явление называется *коацервацией* и характерно в особенности для растворов белков. Коацервация может происходить в растворе ВМС и при других воздействиях на систему, например при увеличении концентрации раствора, изменении температуры, рН и др. В этом случае наблюдается объединение отдельных макромолекул в *ассоциаты* за счет проявления межмолекулярных сил. Получающаяся структура является динамической и ассоциаты постоянно образуются и распадаются. В условиях, когда ассоциаты становятся крупными и прочными, в системе наблюдается *расслаивание*, проявляемое в виде появления капельной фазы (коацервация).

Растворы ВМС обладают *осмотическим давлением*, которое, однако, значительно выше, чем рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа (I-44). Это связано с тем, что роль кинетического элемента могут играть в одной макромолекуле сразу несколько ее сегментов, поэтому значение осмотического давления будет повышаться с увеличением гибкости макромолекулы. На использовании этого явления разработан метод определения молярных масс высокополимеров в разбавленных растворах путем измерения в растворе осмотического давления.

Макромолекулы ВМС обладают *диффузионной способностью*, близкой к диффузии компонентов в дисперсных системах. Следовательно, используя уравнение Эйнштейна (II -2), а также уравнение (II-3), можно определять коэффициенты диффузии, а затем рассчиты-

вать радиус молекулы и, зная плотность растворенного вещества, находить молярную массу полимера.

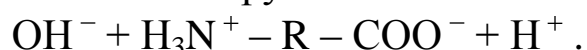
Многие ВМС содержат ионогенные (т.е. способные образовывать ионы) группы и поэтому представляют собой *полиэлектролиты* (полимерные электролиты), склонные к ионизации в растворе. Так, растворимый крахмал содержит в макромолекуле кислотные  $-\text{COOH}$  -группы, а агар-агар  $-\text{SO}_3\text{H}$  -группы, которые в растворе могут диссоциировать с отщеплением иона водорода. Некоторые ВМС имеют в своем составе основные  $-\text{NH}_2$  или, при присоединении молекулы воды,  $-\text{NH}_3\text{OH}$  -группы. Таким образом, длинная молекула высокомолекулярного электролита, продиссоциировавшая в воде, представляет собой один полиион с жестко закрепленными фиксированными  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_3^+$  или другими ионами, а около этой полимерной цепочки располагаются подвижные противоионы, заряды которых эквивалентны заряду полииона. Обычно на одно элементарное звено макромолекулы ионогенного полимера приходится одна ионогенная группа. Две ионогенные группы ( $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_3\text{OH}$ ) в своем составе имеют белки, причем в большинстве белков соотношение этих групп неодинаково. Так, в растворах глиаина пшеницы, протамина и др. преобладают основные группы, а в таких белках, как казеин, коллаген, альбумин и др. преобладают ионогенные группы кислотной природы. Молекулу белка схематично можно изобразить в виде



где  $\text{R}$  – длинная углеводородная цепочка, содержащая также группы  $-\text{CONH}-$ .

Ионогенные группы кислотной и основной природы могут располагаться не только по краям, но и внутри молекулы белка. Полипептидная цепь белков состоит из многих десятков и даже сотен аминокислот в различных сочетаниях, что обуславливает многообразие белков. Амино- и карбоксильные группы полипептидных цепей могут взаимодействовать между собой, образуя водородные связи. Эти связи образуются как между отдельными молекулами, так и внутри одной молекулы, а также и с молекулами растворителя. Глобулярные белки (макромолекулы шаровидной или эллипсоидной формы) – это альбумин, глобулины яичного белка, молока, сыворотки крови, пепсин желудочного сока. Коллаген и желатин (составная часть тканей кожи и сухожилий) имеют форму молекул в виде тонких вытянутых нитей.

В зависимости от рН раствора кислотная и основная группы проявляют различную склонность к диссоциации. В кислых растворах больше диссоциирована основная группа, в щелочной среде – кислотная. Когда в молекуле белка диссоциированы в основном кислотные группы, макромолекула имеет отрицательный заряд и в постоянном электрическом поле при электрофорезе будет передвигаться в сторону анода. Диссоциация основных и кислотных групп происходит в одинаковой степени в белке только при определенном значении рН раствора и это значение рН (обычно ниже 7) называется *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*. Такое изоэлектрическое состояние белка с ионизированными ионогенными группами можно изобразить схемой:



Разделение белков по фракциям методом «высаливания» проводят обычно вблизи изоэлектрической точки, т.е. при определенных значениях рН в растворе. По достижении изоэлектрической точки, когда кулоновское взаимодействие групп разного заряда происходит уже по всей длине цепи, молекула белка сворачивается в клубок.

*Денатурация* – необратимая коагуляция белка, вызываемая, например, его нагреванием, добавлением спирта, действием световой энергии и др. Этот вид коагуляции характерен из лиофильных коллоидов только для белковых веществ. Так, необратимое изменение свойств яичного белка при его термической обработке (достаточно 60-65 ° С) происходит только в присутствии воды, тогда как сухой яичный белок не денатурируется при 100 ° С и даже выше.

Процесс термической денатурации белка, который характерен для белков глобулярного типа, обусловлен разрывом слабых водородных связей внутри глобулы и последующим распрямлением и вытягиванием макромолекулы. При этом, вследствие изменения структуры белка изменяются и его свойства, в частности, повышается вязкость раствора и понижается растворимость полимера.

К белкам глобулярного типа, подвергающимся процессу денатурации, относятся яичные белки альбумин и глобулин. Так, явление денатурации белков происходит при засолке и варке мяса и рыбы. Тепловая денатурация белка проявляется и при хлебопечении. Денатурация белков может происходить и при их механической обработке, например, при взбивании яичного белка со сливками и превращении его в пену. Денатурация происходит также в присутствии кислот, в частности, при скисании молока. В этом случае появление кислоты

способствует разрыву водородных связей внутри макромолекул и, как следствие, приводит к белковой денатурации.

Несмотря на схожесть процессов денатурации и высаливания белков, у них имеется и важное отличие: денатурация необратима, а высаливание обратимо.

В пищевой промышленности важную роль играет и *процесс конформации белков* (см. выше). Так, черствение хлеба вызвано взаимодействием между крахмалом и белком в мякише хлеба. Гибкие звенья макромолекул крахмала сближаются и связываются макромолекулами белка, одновременно выделяется влага. В результате возникает более прочная структура мякиша, обуславливающая проявление процесса черствения хлеба.

## Тема 2.13. Гели

### *Задания 122–130*

**122.** Понятие гелей и их виды.

**123.** Хрупкие гели: получение и свойства.

**124.** Эластичные гели: получение и свойства.

**125.** Механические, оптические и электрические свойства гелей и студней.

**126.** Тиксотропия и синерезис: сущность и их значение.

**127.** Факторы, влияющие на процессы геле- и студнеобразования.

**128.** Диффузия и химические реакции в студнях, их отличительная особенность.

**129.** Желатинирование и факторы, влияющие на этот процесс.

**130.** Применение процесса студнеобразования в производстве продуктов питания и промышленных товаров.

### *Методические указания*

*Гели* представляют собой связанно-дисперсные системы, имеющие сплошную пространственную сетку с ячейками, заполненными



жидкостью. Каркас такой структурированной системы строится за счет молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил путем взаимодействия друг с другом частиц коллоидного размера и формирования в итоге в дисперсионной среде хаотических пространственных сеток (*гели*). Хаотическая каркасная структура может быть организована также и из связанных между собой макромолекул ВМС (*студни*). Частички, образующие сеточную структуру, не способны к взаимному перемещению и совершают лишь колебательные движения.

Гели могут проявлять свойства как твердых тел, так и жидкостей, что определяется прежде всего особенностями их структуры – межчастичными расстояниями, энергией межчастичного взаимодействия, ориентированностью элементов структуры и др. К свойствам гелей как твердых тел относятся их прочность, упругость, эластичность, способность сохранять определенную форму.

В зависимости от свойств гели подразделяют на *хрупкие* (образуются из дисперсных систем с твердой дисперсной фазой, типа  $\text{SiO}_2$ ) и *эластичные гели* (в том числе *студни*). Процесс образования хрупких гелей, как правило, необратим, тогда как процесс образования эластичных гелей является обратимым.

Жидкость в гелях подразделяют на связанную, которая входит в состав гидратной (водяной) оболочки компонентов дисперсной фазы (эта вода обладает ограниченной подвижностью и замерзает ниже нулевой температуры), и свободную (это оставшаяся вода, механически или осмотически включенная в ячейки структуры). Эластичный гель может содержать очень большое количество воды, иногда более 99 % (например, у гелеобразной медузы).

Гели могут быть разжижены посредством встряхивания или другого механического воздействия, но они снова застудневают после прекращения механического воздействия. *Тиксотропия* – это обратимый переход золь - гель (способность к обратимому разжижению), протекающий при механическом воздействии на систему. Тиксотропия сопряжена с разрывом контактов, образующих структуру геля, с последующим их восстановлением в процессе броуновского движения частиц. *Тиксотропность* гелей – это их способность восстанавливаться после разрушения.

Живому организму свойственно студнеобразное состояние. Тела растений и животных состоят в значительной мере из эластичных гелей ВМС (студней). Гели – это также мармелад и различные желе, кисель и холодец. Гели образуются при замешивании муки, увлажнении хлеба или сухарей.

*Студни* – это ограниченно набухшие полимеры, их можно рассматривать как частную форму эластичных гелей. Студни – гомогенные системы и они *не тиксотропны*. Жидкость, заполняющая сетку студня, называется *интермицеллярной жидкостью*.

Растворы ВМС в некоторых условиях (изменение температуры, концентрирование раствора или при добавлении небольшого количества электролита) могут самопроизвольно терять свою текучесть и переходить в студни, т.е. в систему с некоторыми свойствами твердого тела. Причина застудневания ВМС состоит в возникновении связей между макромолекулами ВМС за счет целого спектра молекулярных контактов. Структура студней образована за счет дисперсионных сил и водородных связей, а также в ее создании принимают участие и обычные химические связи. Первоначально в растворе образуются кратковременные ассоциаты из макромолекул как за счет взаимодействия гидрофильных участков макромолекул, так и за счет молекулярных контактов между гидрофобными частями разных молекул. Когда время существования ассоциатов становится очень большим, то система с созданной пространственной сеткой начинает проявлять свойства твердой фазы.

Студни возникают также в результате ограниченного набухания или вследствие охлаждения раствора ВМС. При нагревании каркас студня разрушается и система снова разжижается. Этот же эффект достигается и путем механического воздействия на систему – перемешиванием или встряхиванием.

Если в студень, содержащий в свободной воде низкомолекулярное вещество, диффундирует другое, способное образовывать с первым нерастворимое соединение, то реакция осаждения идет только в определенных зонах структуры студня. В результате в студне наблюдаются слои или кольца, образованные этим осадком.

Электропроводность студней близка к электропроводности растворов, из которых эти студни были получены. То есть трехмерная сетка, образующаяся в студне, не мешает движению сравнительно маленьких ионов через его раствор.

Старение студней, как и гелей, проявляется в виде явления, которое носит название синерезис. Явление синерезиса характерно как для студней, так и для эластичных гелей (примеры – отделение сыворотки при свертывании молока, «слеза» в сыре и др.).

*Синерезис* – это самопроизвольное выделение жидкости из геля, т.е. это явление, обратное набуханию. Многие гели, особенно тиксотропные, с низким содержанием дисперсной фазы, с течением времени сжимаются и выделяют часть интермицеллярной жидкости. В ре-

зультате процесса синерезиса, являющегося отображением непрочно-го состояния жидкости в гелях, образуются две фазы – жидкая (раствор ВМС в растворителе) и студнеобразная (раствор растворителя в ВМС). Например, жидкость, выделяющаяся после образования простокваши, является слабоконцентрированным золев.

В процессе синерезиса происходит сближение частиц, сжатие каркаса геля и выдавливание из него в первую очередь свободной воды. Явлению синерезиса благоприятствуют все факторы, которые способствуют коагуляции. Это, в частности, повышение числа частиц в растворе, добавление к нему спирта, повышение температуры и др.

На использовании явления синерезиса основано получение творога из молока, а дальнейшее получение из него сыра – это также процессы коагуляции и синерезиса, когда происходит частичное отделение жидкости при старении геля. Так, в процессе созревания сыра (старение геля) происходит самопроизвольное выделение воды сначала из творога, затем из полупродукта.

Образование студня и его синерезис имеют место также при свертывании крови, когда первоначально образуется кровяной сгусток, а затем от него отделяется кровяная сыворотка. По этой же причине мясо молодых животных сочнее и нежнее по сравнению с мясом старых животных, поскольку с возрастом в их тканях, склонных к синерезису, происходит потеря свободной и даже части связанной воды.

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

### **Основная литература**

1. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высшая школа, 2010. – 319 с.
2. Амелина, Е.В. Коллоидная химия / Е.В. Амелина.- М.: Юрайт, 2012. – 444 с.
3. Бондарева, Л.Г. Физическая химия: учебник для бакалавров / Л.Г. Бондарева, Н.С. Кудряшева. – М.: Юрайт, 2012. – 340 с.

### **Дополнительная литература**

4. Беляев, А.П. Физическая и коллоидная химия. / А.Р. Беляев. / – М.: ГЭОТАР-Медия, 2010. – 704 с.
5. Горшков, В.И. Основы физической химии. / В.С. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 408 с.
6. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия. / В.В. Белик, К.И. Киевская. – Екатеринбург: Аргумент, 2007. – 288 с.

7. Зимон, А.Д. Физическая химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 317 с.
8. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2001. – 318 с.
9. Гольфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гольфман, О.В. Ковалевич В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 322 с.
10. Жуков Б. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Б.Д. Жуков. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. -383с.
11. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие (С.В. Горбунцова, Э.А. Муллоярова, Е.С. Оробейко, Е.В. Федоренко). – М.: Альфа-М, ИНФРА-М, 2006. – 269 с.
12. Зимон, А.Д. Занимательная коллоидная химия. – М.: Агар, 2002. – 168 с.
13. Берлянд, А.С. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Для вузов / А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов, В.А. Попков. – М.: Юрайт, 2011. – 560 с.
14. Харитонов, Ю.Я. Физическая химия: учебник / Ю.Я. Харитонов. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 608 с.

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

Для более глубокого и всестороннего изучения дисциплины «Физическая и коллоидная химия» рекомендуется самостоятельно рассмотреть наиболее актуальные темы по источникам основной и дополнительной литературы.

№ п/п	Темы дисциплины	Источники, рекомендуемые для самостоятельной работы
1	Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
2	Основы химической термодинамики и термохимии	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
3	Химическая кинетика и катализ	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
4	Химическое равновесие. Фазовые равновесия	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
5	Свойства растворов	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
6	Электрохимия	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 15
7	Молекулярно-кинетические и опти-	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15

	ческие свойства дисперсных систем	
8	Поверхностные явления в дисперсных системах	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15
9	Электрокинетические свойства дисперсных систем	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15
10	Устойчивость дисперсных систем	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15
11	Микрогетерогенные системы	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15
12	ВМС и свойства их растворов	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15
13	Гели	1, 2, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартные значения термодинамических величин

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , КДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль	$\Delta G^0_{298}$ , КДж/моль К
Al (к)	0	28,3	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675,0	50,9	-1576
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3434,0	239,2	3091,9
BaO (к)	-556,8	70,3	-528,4
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1202,0	112,1.	-1138,8
C (алмаз)	1,9	2,4	2,9
C (графит)	0	5,7	0
CO (г)	-110,5	197,4	-137,25
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,6	-394,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,8	200,8	209,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,4	68,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-103,1	269,3	-23,6
CH <sub>4</sub> (г)	-74,8	186,2	-50,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,7	229,5	-32,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	83,2	296,2	129,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,0	173,2	124,5
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,7	126,7	-166,3
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-484,9	159,8	-392,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-227,6	160,7	-174,8
Ca (к)	0	41,6	0
CaO (к)	-635,1	39,7	-504,2
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,2	83,4	-896,8
CaC <sub>2</sub> (к)	-62,7	70,3	-67,8
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,	92,9	-1128
Cl <sub>2</sub> (г)	0	223	Q
Cr (к)	0	33,0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1141,0	81,1	-1046,0
C (к)	0	33,3	0
CO (к)	-165,5	42,6	127,2
Fe (к)	0	27,2	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-821,32	89,96	-740,99
FeO (к)	-263,68	58,79	-244,35
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-117,1	146,2	-4014,2
H <sub>2</sub> (г)	0	130,6	0
HCl (г)	-92,3	186,7	-95,3
NH <sub>4</sub> Cl (к)	- 315,4	94,5	-342
NH <sub>3</sub> (г)	- 46,19	192,6	-16,71
NaCl (т)	-411,1	72,12	-384,0
NaOH (т)	-426,6	64,2	-377,0
H <sub>2</sub> O (г)	-241,8	188,72	-228,61

