

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. Слежкин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
19.03.03 Продукты питания животного происхождения

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 577.1 (076)

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент, зам. директора института агроинженерии
и пищевых систем ФГБОУ ВО «КГТУ» по основной образовательной
деятельности, доцент кафедры технологии продуктов питания

М. Н. Альшевская,

кандидат химических наук, доцент кафедры химии

А. Г. Булычев

Слежкин, В. А.

Физическая и коллоидная химия: учеб.-методич. пособие по изучению
дисциплины для студ., обучающихся в бакалавриате по напр. подгот. 19.03.03
Продукты питания животного происхождения / В. А. Слежкин. – Калининград:
Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 102 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины «Физическая
и коллоидная химия» представлены учебно-методические материалы по освое-
нию тем лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой
изучаемой теме, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы, отра-
жены рекомендации для выполнения контрольной работы, варианты контроль-
ной работы для направления подготовки 19.03.03 Продукты питания животного
происхождения.

Табл. 3, список лит. – 13 наименований

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве ло-
кального электронного методического материала кафедрой химии 31 мая
2022 г., протокол № 8

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано
к изданию в качестве локального электронного методического материала мето-
дической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО
«Калининградский государственный технический университет» 15 июня
2022 г., протокол № 9

УДК 577.1 (076)

© Федеральное государственное бюд-
жетное образовательное учреждение
высшего образования «Калининградский
государственный технический универси-
тет», 2022 г.

© Слежкин В. А., 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ	8
Введение	9
Раздел 1. Физическая химия	11
1.1. Элементы учения о строении вещества	11
1.2. Основы химической термодинамики	12
1.3. Химическое равновесие	18
1.4. Фазовые равновесия и растворы	20
1.5. Химическая кинетика и катализ	24
1.6. Фотохимические реакции	27
1.7. Основы электрохимии	30
Литература к разделу «Физическая химия»	34
Раздел 2. Коллоидная химия	34
2.1. Поверхностные явления и адсорбция	34
2.2. Общие свойства дисперсных систем. Коллоидное состояние вещества	39
2.3. Микрогетерогенные системы	40
2.4. Получение и очистка коллоидных систем	44
2.5. Стабилизация и коагуляция коллоидных систем	46
2.6. Молекулярно-кинетические и оптические свойства высокодисперсных систем	49
2.7. Электрические свойства высокодисперсных систем	51
2.8. Коллоидные поверхностно-активные вещества	52
2.9. Высокмолекулярные соединения и их растворы	54
2.10. Реологические свойства высокодисперсных систем	58
Литература к разделу «Коллоидная химия»	62
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ	62
2.1. Выбор варианта и оформление контрольных работ	62
2.2. Примеры решения задач	65
3. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ	75
4. ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	96

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины «Физическая и коллоидная химия» предназначено для студентов очной и заочной форм обучения в бакалавриате по направлению подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения.

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» относится к математическому и естественно-научному модулю обязательной части блока 1 ОПОП ВО по направлению подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения.

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является базовой дисциплиной, формирующей у обучающихся готовность к использованию знаний физической и коллоидной химии в области продуктов питания животного происхождения.

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов знаний, позволяющих устанавливать взаимосвязи химических и физических явлений и прогнозировать их конечный результат, а также формирование на этой основе научного мировоззрения, способствующего освоению специальных дисциплин.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- законы химической термодинамики;
- закономерности наступления химического и фазового равновесия;
- характеристики электродных потенциалов и электродвижущих сил, свойства электропроводящих систем;
- основной закон и уравнения химической кинетики, роль катализа;
- основные закономерности адсорбции, поверхностных, электрокинетических и молекулярно-кинетических и оптических явлений в дисперсных системах;
- принципы структурообразования в дисперсных системах;
- основополагающие физикохимические свойства высокомолекулярных соединений;

уметь:

- осваивать самостоятельно новые разделы фундаментальных наук, используя достигнутый уровень знаний;
- рассчитывать энергетические эффекты и скорости химических процессов;
- определять электрохимические, молекулярнокинетические и реологические характеристики различных систем;

владеть:

– физико-химическими методами анализа, навыками самостоятельной экспериментальной работы с лабораторным оборудованием и оценки её результатов; методами экстракции.

Физическая и коллоидная химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, знание которой необходимо для успешного развития современной пищевой промышленности. В процессе изучения этого курса необходимо выработать навыки систематической самостоятельной работы, научиться применять литературные источники, закрепить теоретические знания и умения решением заданий двух контрольных работ.

Лабораторный практикум является обязательной частью учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Студенту заочной формы обучения следует выполнить контрольную работу, включающую задания по основным темам дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Рекомендации по ее оформлению, выбора вариантов, контрольные задания и методические указания по их выполнению приведены в заключительной части учебно-методического пособия. Контрольная работа должна быть проверена преподавателем и зачтена до начала экзаменационной сессии.

Непременным условием успешного усвоения дисциплины «Физическая и коллоидная химия» является выполнение лабораторного практикума, развивающего у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению темы. Перечень и содержание лабораторных работ приводится в учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ.

Процедура оценивания знаний, умений и навыков средством «практическое занятие» и «лабораторная работа» предусматривает двухбалльную шкалу – «зачтено» и «не зачтено», как при выполнении занятия в группе, так и индивидуально. При выполнении лабораторных работ группой обучающихся при оценивании учитывается степень участия каждого. При отсутствии у обучающегося доказательств участия в коллективной работе, последний не аттестуется. Оценка «не зачтено» выставляется, если студент не выполнил и не «защитил» предусмотренные рабочей программой дисциплины лабораторные работы.

Задание по контрольной работе, выполняемой студентами заочной формы обучения, предусматривает ответы на вопросы, представленные в разделе для выполнения контрольных работ данного пособия.

Положительная оценка «отлично» (зачтено), «хорошо» (зачтено) или «удовлетворительно» (зачтено) выставляется в зависимости от полноты раскрытия вопроса и объема предоставленного материала в контрольной работе, а также степени его усвоения, которая выявляется при ее защите (умение использовать при ответе на вопросы научную терминологию, лингвистически и логически правильно отвечать на вопросы по проработанному материалу).

Промежуточная аттестация проводится в виде экзамена, к которому допускаются студенты, выполнившие лабораторные работы, сдавшие отчеты и защитившие их, выполнившие и защитившие контрольную работу (студенты заочной формы обучения). Экзамен проводится по экзаменационным билетам. Каждый билет содержит вопросы в формулировке, соответствующей содержанию тем рабочей программы. Основой для определения оценки на экзаменах служит уровень усвоения материала, предусмотренного рабочей программой.

Экзаменационная оценка выставляется по результатам текущей успеваемости (теоретические опросы, защита лабораторных и контрольных работ (заочная форма обучений)) или по результатам сдачи зачета по контрольным вопросам и экзамена по экзаменационным билетам. Основой для определения оценки на экзамене служит уровень усвоения учебного материала (таблица 1).

Универсальная система оценивания результатов обучения включает в себя системы оценок: 1) «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»; 2) «зачтено», «не зачтено»; 3) 100-балльную (процентную) систему и правило перевода оценок в пятибалльную систему (таблица 1).

Таблица 1 – Система оценок и критерии выставления оценки

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
1 Системность и полнота знаний в отношении изучаемых объектов	Обладает частичными и разрозненными знаниями, которые не может научно-корректно связывать между собой (только некоторые из которых может связывать между собой)	Обладает минимальным набором знаний, необходимым для системного взгляда на изучаемый объект	Обладает набором знаний, достаточным для системного взгляда на изучаемый объект	Обладает полной знаний и системным взглядом на изучаемый объект
2 Работа с информацией	Не в состоянии находить необходимую информацию, либо в состоянии находить отдельные фрагменты информации в рамках поставленной задачи	Может найти необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, интерпретировать и систематизировать необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, систематизировать необходимую информацию, а также выявить новые, дополнительные источники информации в рамках поставлен-

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
				ной задачи
3. Научное осмысление изучаемого явления, процесса, объекта	Не может делать научно корректных выводов из имеющихся у него сведений, в состоянии проанализировать только некоторые из имеющихся у него сведений	В состоянии осуществлять научно корректный анализ предоставленной информации	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные задаче данные	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные поставленной задаче данные, предлагает новые ракурсы поставленной задачи
4. Освоение стандартных алгоритмов решения профессиональных задач	В состоянии решать только фрагменты поставленной задачи в соответствии с заданным алгоритмом, не освоил предложенный алгоритм, допускает ошибки	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом, понимает основы предложенного алгоритма	Не только владеет алгоритмом и понимает его основы, но и предлагает новые решения в рамках поставленной задачи

При необходимости для обучающихся инвалидов или обучающихся с ОВЗ предоставляется дополнительное время для подготовки ответа с учетом его индивидуальных психофизических особенностей.

1 СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы физической и коллоидной химии.

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

Номер темы	Тема лекционного занятия
	Раздел 1. Физическая химия
	Введение
1.1	Элементы учения о строении вещества
1.2	Основы химической термодинамики
1.3	Химическое равновесие
1.4	Фазовые равновесия и растворы
1.5	Химическая кинетика и катализ
1.6	Фотохимические реакции
1.7	Основы электрохимии
	Раздел 2. Коллоидная химия
2.1	Поверхностные явления и адсорбция
2.2	Общие свойства дисперсных систем. Коллоидное состояние вещества
2.3	Микрогетерогенные системы
2.4	Получение и очистка коллоидных систем
2.5	Стабилизация и коагуляция коллоидных систем
2.6	Молекулярно-кинетические и оптические свойства высокодисперсных систем
2.7	Электрические свойства высокодисперсных систем
2.8	Коллоидные поверхностно-активные вещества
2.9	Высокомолекулярные соединения и их растворы
2.10	Реологические свойства высокодисперсных систем

Приступая к изучению каждой темы, обучающемуся следует ознакомиться с вопросами, представленными в программе дисциплины, получить общее представление об учебном материале, затем изучить его по лекционному материалу и учебной литературе. При этом необходимо усвоить понятия и закономерности, образующие теоретическую основу дисциплины. Затем следует ознакомиться с вопросами для самопроверки для уяснения объема требований. Их цель – проверка и закрепление знаний по дисциплине, выработка умения пользоваться полученными знаниями при решении учебных и практических задач. Полезно составление конспекта.

Введение

Физическая химия, ее связь со смежными науками. Методы физической химии, их использование в биотехнологии. Возникновение физической и коллоидной химии как самостоятельных дисциплин. М. В. Ломоносов – основоположник физической химии. Роль отечественных ученых в развитии физической и коллоидной химии. Предмет физической и коллоидной химии.

Методические указания

Физическая химия – наука, изучающая взаимосвязь химических и физических явлений, выявляющая закономерности химических процессов, опираясь на общие принципы физики.

Главное внимание в физической химии уделяется установлению закономерностей протекания химических процессов: возможности их осуществления, направления, механизма, скорости и конечных результатов при различных условиях. Установление таких закономерностей в конечном итоге позволяет прогнозировать ход химического процесса и управлять им, т. е. обеспечивать наиболее полное и быстрое его проведение.

Начало физической химии было положено в середине XVIII в. Термин «Физическая химия», в современном понимании методологии науки и вопросов теории познания, принадлежит Михаилу Васильевичу Ломоносову (1711–1765), который в 1752 г. впервые прочитал студентам Петербургского университета «Курс истинной физической химии». Затем последовал более чем столетний перерыв и одним из первых в России физико-химические исследования в конце 1850-х гг. начал Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907). Следующий курс физической химии читал уже академик Петербургской АН Николай Николаевич Бекетов (1827–1911) в Харьковском университете в 1865 г.

Большое значение для становления физической химии как самостоятельной науки имела деятельность В. Оствальда, который в 1887 г. организовал кафедру физической химии и учебную лабораторию в Лейпцигском университете, а также совместно с Я. Вант-Гоффом начал издание первого научного журнала, посвященного этой науке: «Журнал по физической химии» (*Zeitschrift für Physikalische Chemie*).

Первая в России кафедра физической химии была открыта в 1914 г. на физико-математическом факультете Санкт-Петербургского университета. На этой кафедре осенью приступил к чтению обязательного курса и практическим занятиям по физической химии Михаил Степанович Вревский (1871–1929) – русский советский физикохимик, профессор, член-корреспондент АН СССР, ученик Д. П. Коновалова. Дмитрий Петрович Коновалов (1856–1929) – русский, советский химик, метролог, специалист в области физической химии, термохимии и калориметрии, оказавший огромное влияние на развитие химической науки в целом.

Основные разделы физической химии: учение о строении вещества, химическая термодинамика, статистическая термодинамика, фазовые равновесия, растворы, химическая кинетика и катализ, фотохимия, электрохимия, звукохимия (акустохимия), коллоидная химия. Весьма близко примыкают к физической химии и подчас рассматриваются как её самостоятельные разделы: коллоидная химия, физико-химический анализ и квантовая химия.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах. Томас Грэм – английский химик – основоположник коллоидной химии. Русские ученые внесли неоценимый вклад в будущую коллоидную химию. Так, в трудах М. В. Ломоносова (1751) четко различались явления кристаллизации и свертывания (коагуляции) растворов, описаны способы получения и свойства коллоидных растворов в воде и стекле (его знаменитые цветные стекла по существу являются твердыми растворами).

Особое значение коллоидная химия приобретает для специалистов агропромышленного комплекса. Все пищевые массы - дисперсные системы, объекты коллоидной химии. Технология пищевых масс в значительной степени определяется коллоидно-химическими процессами.

Различие между физической химией и химической физикой.

Обе эти науки находятся на стыке между химией и физикой, иногда химическую физику включают в состав физической химии. Провести чёткую границу между этими науками не всегда возможно. Однако с достаточной степенью точности это отличие можно определить следующим образом. Физическая химия рассматривает суммарно процессы, протекающие с одновременным участием множества частиц. Химическая физика рассматривает отдельные частицы и взаимодействие между ними, то есть конкретные атомы и молекулы (таким образом, в ней нет места понятию «идеальный газ», которое широко используется в физической химии).

Вопросы для самопроверки

1. Кто является основателем физической химии как науки в России?
2. Кто из российских ученых внес большой вклад в развитие физической химии?
3. Дайте определение предмета физической химии.
4. Кто является основателем коллоидной химии?
5. Основные разделы физической химии.

Раздел 1. Физическая химия

1.1 Элементы учения о строении вещества

Строение молекул и природа химической связи. Молекулярные спектры, их классификация. Спектроскопия. Экспериментальные методы определения строения молекул. Межмолекулярное взаимодействие и агрегатное состояние вещества.

Элементы учения о строении вещества: строение молекул. Молекулярные спектры, их классификация. Спектроскопия. Поляризация молекул в постоянном и переменном электрическом поле. Уравнения Клаузиуса–Моссоти, Лоренц–Лорентца и Дебая. Дипольный момент и его экспериментальное определение. Молярная рефракция. Парахор и его практическое применение.

Методические указания

Существует ряд методов для определения молекулярных констант, из которых в данной программе рассматриваются только электронно-колебательно-вращательные спектры.

Каждому электронному, колебательному и вращательному состоянию молекулы можно приписывать определенный энергетический уровень. Взаимное расположение таких уровней и переходы между ними определяют характер спектра. Спектроскопические методы исследования позволяют определять моменты инерции вращения, межатомные расстояния, энергию колебательного движения, энергию диссоциации и другие составляющие, на основании которых вычисляются термодинамические свойства вещества, кинетические характеристики процесса и многое другое.

Рефрактометрия – метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициент рефракции) и некоторых его функций. Применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ.

Парахор является эмпирической функцией, выражающей связь между молярной массой, плотностью и поверхностным натяжением ассоциированной индивидуальной жидкости. Он используется для исследования строения молекул органических веществ. Парахор не зависит от температуры, чувствителен к изменениям в структуре молекулы, в природе химической связи, обладает свойством аддитивности, то есть парахор молекулы равен сумме парахоров атомов, связей и циклов.

Вопросы для самопроверки

1. Какие молекулы называются полярными? неполярными?
2. Что называется молярной рефракцией?

3. Соотношение Лоренц–Лорентца для молекулярной рефракции.
4. Рефракция молекулы. Аддитивность рефракции.
5. Что называется парахором?
6. Что такое аддитивность молярной рефракции и парахора?
7. Как определяется строение молекул с помощью молекулярной рефракции?
8. Как определяется строение молекул с помощью парахора?

1.2 Основы химической термодинамики

Предмет и задачи химической термодинамики. Основные понятия: система и ее виды (изолированные, закрытые, открытые, адиабатически изолированные), состояние системы, параметры состояния, функции состояния и процесса. Термодинамическое равновесие. Термодинамические процессы: обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные. Тепловые эффекты: образования и сгорания веществ, агрегатных превращений, реакции нейтрализации, растворения и гидратации. Стандартные теплоты. Термохимические уравнения.

Первый закон термодинамики. Частные случаи первого закона термодинамики. Внутренняя энергия, теплота и работа. Теплоты процессов при постоянном объеме и давлении, соотношение между ними. Внутренняя энергия, теплота и работа. Функции состояния и функции процесса. Энтальпия. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса. Вычисление тепловых эффектов химических процессов. Калориметрия. Определение калорийности пищевых продуктов. Молярная теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнения Кирхгофа. Калориметрия. Расчет стандартных теплот химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ.

Второй закон термодинамики, его формулировки. Аналитическое выражение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия – функция состояния системы. Статистическое истолкование понятия энтропии. Связь энтропии с термодинамической вероятностью. Энтропия как мера вероятности. Статистический характер второго начала термодинамики. Формула Больцмана. Вычисление энтропии при фазовых переходах. Применение второго начала термодинамики к изобарно- (изохорно-) изотермическим процессам. Термодинамические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. Термодинамическая теория химического сродства. Определение направления процесса и условий равновесия. Максимальная работа процесса. Полезная работа. Изменение энтропии в изолированных системах. Вычисления энтропии при изотермических процессах и с изменением температуры. Эндергонические и экзергонические реакции в живой клетке.

Химический потенциал и общие условия равновесия систем. Второе начало термодинамики в открытых системах и живые организмы. Термодинамическое описание стационарного состояния биотехнологических систем. Энергия Гиббса в реальных биохимических системах.

Третий закон термодинамики, абсолютная энтропия. Вычисление абсолютной энтропии.

Работа обратимого процесса. Равновесие как наиболее вероятное состояние системы. Термодинамические расчеты изменения энтропии в различных процессах. Элементы термодинамики необратимых процессов.

Методические указания

Термодинамический метод является одним из самых мощных методов физической химии. Он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя каких-либо сведений о строении молекул или механизме процессов. Термодинамика применяется к системам, находящимся в равновесии, и рассматривает только начальные и конечные состояния. Она не описывает протекания процессов во времени, она только отвечает на вопрос, насколько глубоко должна пройти данная реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие.

Химическая термодинамика является разделом химии, который изучает:

- 1) превращение одних видов энергии в другие;
- 2) энергетические эффекты, сопровождающие различные физико-химические процессы;
- 3) условия самопроизвольного протекания процессов и их равновесия.

Приступая к изучению законов химической термодинамики, усвойте основные понятия и определения, которыми она пользуется.

Термодинамической системой называют тело или группу тел, находящихся в энергетическом взаимодействии и мысленно или физически отделённых от окружающих тел, которые называются внешней или окружающей средой.

Классификация систем:

Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом. Открытая система обменивается с окружающей средой и веществом и энергией. Понятие изолированной системы используется в физической химии как теоретическое.

Гомогенной называется система, внутри которой нет поверхностей, делящих систему на части, различные по свойствам или химическому составу. Примерами гомогенных систем являются водные растворы кислот, оснований, солей.

Гетерогенные системы содержат внутри себя естественные поверхности. Примерами гетерогенных систем являются системы, состоящие из различных по агрегатному состоянию веществ: металл и кислота, газ и твёрдое вещество.

Фаза – это гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковый состав, физические и химические свойства, отделённая от других частей системы поверхностью, при переходе через которую свойства системы меняются скачком. Фазы бывают твёрдые, жидкие и газообразные. Гомогенная система всегда состоит из одной фазы, гетерогенная – из нескольких.

Компонент – всякое вещество, входящее в систему, которое из неё можно выделить и которое может существовать отдельно от системы. По числу компонентов системы классифицируются на однокомпонентные, двухкомпонентные, трёхкомпонентные и т. д. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода H_2O и хлорид натрия $NaCl$.

Интенсивные свойства системы, которые количественно независимы от объема и массы системы, принято называть термодинамическими параметрами состояния. В качестве параметров чаще всего выступают температура (T), давление (P), объём (V), количество вещества (n) и другие.

Если параметры системы постоянны, говорят, что система находится в состоянии равновесия. Если параметры системы меняются, то в системе протекает термодинамический процесс. Процесс называют равновесным, если его можно представить как ряд последовательных равновесных состояний системы. В противном случае говорят о неравновесном процессе.

Различают обратимые и необратимые процессы.

Обратимым называют равновесный процесс, который может в одних и тех же условиях самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Каким бы путем система ни вернулась в исходное состояние, ее свойства останутся неизменными, и только в обратимом процессе допускается возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений не только в самой системе, но и во внешней среде.

К необратимым процессам относятся неравновесные и несамопроизвольные процессы.

Процессы могут быть: изотермическими (протекают при $T = \text{const}$), изобарическими ($P = \text{const}$), изохорическими ($V = \text{const}$), адиабатическими (протекают без теплообмена с окружающей средой). Наибольшее значение в химической термодинамике имеют изобарно-изотермические ($P, T = \text{const}$) и изохорно-изотермические ($V, T = \text{const}$) процессы. Именно в таких условиях протекают все химические реакции.

Теплота (Q) – энергия, которая передаётся одной системой другой при их взаимодействии, зависящая только от температур этих систем.

Работа (A) – энергия, передаваемая одной системой другой, зависящая от наличия силового поля или внешнего давления, под действием которого система меняет свой объём. В последнем случае говорят о работе сил расширения.

Правило знаков для теплоты и работы: теплота считается положительной, если она подводится к системе из окружающей среды (поглощённая теплота) и отрицательной в противоположном случае (отданная теплота). Работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой, и отрицательной, если работу совершает окружающая среда над системой.

Внутренняя энергия (U) – запас энергии системы. Включает в себя все виды энергии, связанные со строением системы, и не включает кинетическую и потенциальную энергии системы как целого. Так как абсолютных знаний о строении вещества не существует, абсолютное значение внутренней энергии найти нельзя.

Энтальпия – запас энергии системы в виде теплоты, связана с внутренней энергией уравнением $H = U + PV$. Внутренняя энергия и энтальпия являются, а теплота и работа не являются функциями состояния системы.

Функцией состояния системы называется функция, изменение которой зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Когда система под влиянием различных воздействий переходит от начального равновесного состояния к конечному, изменение любого ее свойства не зависит от пути процесса. Бесконечно малое изменение любого свойства – это полный дифференциал, интеграл от которого не зависит от пути интегрирования. Так как теплота и работа являются формами передачи энергии между внешней средой и системой и относятся к определенному процессу, они не могут быть функциями состояния системы. Бесконечно малое количество теплоты и работы обозначают δQ и δA .

Математическая формулировка первого закона термодинамики: теплота (Q), подведённая к системе, расходуется на совершение системой работы (A) против внешних сил и на изменение внутренней энергии системы (U):

$$\delta Q = \delta A + dU.$$

Необходимо усвоить разницу понятий «теплота процесса» и «тепловой эффект процесса». Теплота процесса – это количество теплоты, выделенной или поглощенной в любом процессе. Тепловой эффект процесса – это количество теплоты, которая поглощается или выделяется в процессе, протекаемом термодинамически необратимо при постоянном объеме или давлении, если к тому же температура исходных веществ и продуктов реакции одинаковая.

Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого начала термодинамики: тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических

условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания. Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов.

В отличие от первого закона термодинамики второй закон применим к явлениям, представляющим собой результат действия большого числа частиц, т. е. к явлениям, к которым применимы законы вероятности. Статистическая природа второго закона позволяет определять наиболее вероятный путь процесса. Наряду с другими формулировками второго закона термодинамики, которые подчас носят частный характер, обращаем внимание на формулировку, согласно которой за счет любого самопроизвольного процесса можно получить работу. Если при этом процесс будет протекать термодинамически обратимо, то работа будет максимальной, определяющей движущую силу процесса.

Исходя из основного уравнения второго начала термодинамики $dS \geq \delta Q/T$, надо уметь показать, что:

1) только в изолированной системе энтропия как функция состояния определяет направленность процессов и состояние равновесия независимо от характера процесса;

2) в неизолированных системах при соответствующих условиях направленность процессов, их состояние равновесия и движущая сила процесса (A_{\max}) определяются с помощью термодинамических потенциалов: $F = U - TS$ – энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал при $V, T = \text{const}$), $G = H - TS$ – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал при p и $T = \text{const}$), U – внутренняя энергия (изохорно-изоэнтروпийный потенциал, V и $S = \text{const}$), $H = U + PV$ – энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал, p и $S = \text{const}$).

Все термодинамические потенциалы являются свойствами системы при любых условиях, но направленность процессов они определяют только при постоянстве соответствующих двух параметров.

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии, вычисленными при помощи постулата Планка (энтропия чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы, при абсолютном нуле равна нулю) и сведенными в таблицы. В справочниках, как правило, энтропия дается при 298 К и обозначается S°_{298} . Стандартным состоянием вещества называют состояние, в котором это вещество находится под давлением $1.0133 \cdot 10^5$ Па. От этих значений энтропии легко перейти к абсолютным значениям при любой температуре. Стандартное значение энтропии при температуре T обозначается S°_T . Другие термодинамические функции приводят в виде изменения $\Delta H^\circ_{f,T}$, $\Delta G^\circ_{f,T}$ и т.д. f указывает, что это функция образования.

В курсе физической химии приходится часто встречаться с понятием «химический потенциал», введенным в термодинамику Гиббсом. Химический потенциал какого-либо компонента в смеси равен частной производной термодинамического потенциала системы по количеству молей данного вещества:

$$\mu_{ii} = (\partial A / \partial n_i)_{V,T,n_1,n_2} = (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_1,n_2} = (\partial U / \partial n_i)_{V,S,n_1,n_2} = (\partial U / \partial n_i)_{z,S,n_1,n_2}.$$

В каждом отдельном случае частная производная берется при постоянстве тех параметров, при которых термодинамический потенциал определяет направленность процесса, а также при постоянстве числа молей в системе всех веществ, кроме того вещества, для которого определяется химический потенциал. Таким образом, химический потенциал показывает, насколько изменится термодинамический потенциал системы при соответствующих условиях, если в бесконечно большой объем ее прибавить 1 моль данного вещества.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал – движущая сила, определяющая переход массы. Отсюда следует, что если данный компонент присутствует в равновесной системе в нескольких сосуществующих фазах, то значение его химического потенциала будет одинаковым в каждой фазе.

Законы термодинамики, описывающие энергетику химических реакций и возможность их протекания, были сформулированы для неживых систем, однако они полностью применимы к живым клеткам и организмам.

Из повседневного опыта мы знаем, что без подведения энергии извне самопроизвольно совершаются лишь те процессы, в ходе которых беспорядок. Второй закон термодинамики гласит, что если в ходе реакции не происходит изменения энтальпии, то самопроизвольно могут идти лишь те реакции, в ходе которых энтропия растет (т. е. $\Delta S > 0$). Для того, чтобы учесть оба фактора – тепловой эффект и изменение энтропии – в термодинамике существует специальная величина $G = H - TS$. Эта величина получила название изобарно – изотермического потенциала или свободной энергии Гиббса. Возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции при постоянных температуре и давлении однозначно определяется изменением свободной энергии Гиббса.

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

Здесь ΔG – изменение свободной энергии Гиббса в ходе процесса; ΔH – изменение энтальпии; T – абсолютная температура; ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то данная реакция сможет протекать самопроизвольно, такие реакции называются экзергоническими. Если же $\Delta G > 0$, то прямая реакция самопроизвольно идти не может (такие реакции носят название эндергонических), зато сможет идти обратная реакция. Нетрудно заметить, что у экзотермических реакций, в ходе которых выделяется тепло, $\Delta H < 0$, следовательно,

экзотермичность способствует самопроизвольному протеканию реакции. Увеличение энтропии в результате реакции также является фактором, уменьшающим ΔG , и, следовательно, благоприятствует ее протеканию.

Третье начало термодинамики (теорема Нернста, тепловая теорема Нернста) – физический принцип, определяющий поведение энтропии при приближении температуры к абсолютному нулю. Является одним из постулатов термодинамики, принимаемым на основе обобщения значительного количества экспериментальных данных по термодинамике гальванических элементов. Теорема сформулирована немецкий физиком и химиком (лауреат Нобелевской премии по химии «в признание его работ по термодинамике») Вальтером Нернстом в 1906 г. Современная формулировка теоремы принадлежит Максиму Планку. Энтропия S любой системы при абсолютном нуле температуры ($T=0$ К) является универсальной постоянной S_0 , не зависящей ни от каких переменных параметров (давления, объема и т. п.).

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение понятия «система».
2. Охарактеризуйте термодинамические системы: закрытая, открытая, изолированная.
3. Дайте определение понятиям «теплота» и «работа».
4. Дайте определение функции состояния.
5. Напишите уравнение первого закона термодинамики и укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути процесса.
6. Каково соотношение между C_p и C_v для идеального газа?
7. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
8. В чем отличие обратимых и необратимых процессов?
9. Каков физический смысл термодинамических и химических потенциалов?
10. Какие функции состояния определяют направленность процесса в неизолированной системе, если процесс протекает при постоянных V и T или P и T ?
11. Что такое термодинамическое равновесие?
12. Как определить изменение энтропии в процессе фазового превращения (испарения, плавления, возгонки)?
13. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

1.3. Химическое равновесие

Химическое равновесие. Истинное устойчивое химическое равновесие и

изменение термодинамических функций. Динамический характер равновесия. Влияние внешних условий на состояние равновесия. Константа химического равновесия и способы ее выражения: кинетический и термодинамический. Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции. Константы равновесия гетерогенных реакций. Равновесия в растворах электролитов.

Методические указания

Химическое равновесие – состояние химического обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Для системы, находящейся в химическом равновесии, концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

Состояние равновесия – динамическое, в системе могут происходить равновесные процессы, но при равновесии скорости прямого и обратного процессов равны, и такое состояние поддерживается самопроизвольно (т. е. при постоянстве внешних параметров системы) бесконечно долго. И самое главное – состояние равновесия характеризуется минимумом термодинамической энергии (принято говорить – термодинамического потенциала). Для изобарно-изотермических процессов роль этого потенциала выполняет энергия Гиббса G , для изохорно-изотермических – энергия Гельмгольца $F = U - TS$. Итак, условием равновесия для любого химического процесса, протекающего при изобарно-изотермических условиях, является $\Delta G = 0$.

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действия масс, который утверждает, что в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называемая константой равновесия. Этот закон можно вывести термодинамическим путем независимо от того, известен или нет кинетический закон, т. е. известна ли связь между скоростью реакции и концентрацией.

Константа химического равновесия зависит от температуры и задается уравнением изобары или изохоры Вант-Гоффа в дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}.$$

Вопросы для самопроверки

1. Условия равновесия с позиций кинетики и термодинамики.
2. Дайте определение понятия химического равновесия. Динамический характер химического равновесия.
3. Через какие величины можно выразить константу химического равно-

весья?

4. Что является критерием направленности процесса химического превращения? Каково условие достижения равновесного состояния?

5. Что называется стандартным химическим сродством?

6. Как рассчитать температуру, при которой произойдет изменение направления реакции?

1.4 Фазовые равновесия и растворы

Понятия: фаза, компонент, степень свободы, фазовый переход. Термодинамика фазовых переходов. Условия равновесия фаз в гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса.

Связь между теплотой фазового перехода, температурой и давлением. Уравнение Клаузиуса–Клапейрона.

Однокомпонентные системы. Равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния воды.

Двухкомпонентные системы. Общая характеристика растворов.

Равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах. Растворы жидкость-жидкость. Взаимная растворимость жидкостей. Общая характеристика растворов, термодинамические свойства. Идеальные растворы. Закон Рауля. Реальные растворы, положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля. Диаграмма: давление – состав раствора. Фазовая диаграмма кипения. Первый закон Коновалова. Перегонка и ректификация. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси в технологии пищевых продуктов.

Давление пара систем из взаимно нерастворимых жидкостей.

Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов неэлектролитов, закон Вант-Гоффа. Гипо-, изо- и гипертонические растворы. Обратный осмос. Значение осмотического давления для биологических и технологических процессов. Явление лизиса и плазмолиза на примере живой микробной клетки.

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость. Критическая температура.

Несмешивающиеся жидкости. Давление пара систем из взаимно нерастворимых жидкостей. Перегонка с водяным паром.

Несмешивающиеся жидкости. Распределение растворимого вещества между двумя жидкими фазами. Закон распределения растворенного вещества между двумя фазами (закон Нернста-Шилова). Экстракция, факторы, влияющие на степень экстракции. Процессы экстракции в технологии продуктов питания.

Растворы газов в жидкости. Законы Генри и Генри-Дальтона. Уравнение Сеченова.

Методические указания

Фаза не является понятием, адекватным понятию агрегатного состояния. В однокомпонентных системах могут находиться в равновесном состоянии две фазы одинакового агрегатного состояния серы, например, моноклинная и ромбическая.

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а свойства одинаковы в любой точке, называется гомогенной. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит резкое изменение свойств, то система называется гетерогенной. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, а так же отграниченных от других частей некоторой видимой или невидимой поверхностью. Например, в системе, состоящей из жидкой воды и льда, все куски льда образуют одну фазу, а вода – другую фазу.

Фазовое равновесие – это равновесие в гетерогенной системе при постоянной температуре и давлении, в которой нет химического взаимодействия между компонентами, а возможны только переходы веществ из одной фазы в другую. Примером фазовых равновесий являются процессы фазовых переходов: плавление, испарение, возгонка (сублимация), растворение. Условием гетерогенного равновесия является равенство химических потенциалов i -го компонента во всех фазах, т. е. $\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots$

Компонент – это вещество, входящее в состав системы, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее длительное время. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода H_2O и хлорид натрия $NaCl$. Число компонентов системы (число независимых компонентов системы) – наименьшее количество веществ, с помощью которых можно охарактеризовать состав любой фазы системы. Число независимых компонентов равно числу компонентов системы за вычетом числа возможных химических уравнений (связей, ограничений), связывающих концентрации этих веществ. Такими ограничениями могут быть: химические реакции, идущие в системе.

Число степеней свободы определяется числом компонентов и фаз, находящихся в равновесной системе. Оно может быть равным нулю, единице, двум, трем и т. д. Необходимо в каждом отдельном случае уметь сделать практические выводы в зависимости от числа степеней свободы, помня, что выбор параметра в качестве степени свободы произволен. Следует пользоваться правилом фаз Гиббса при изучении однокомпонентных (диаграммы состояния воды, серы), двухкомпонентных и простейших трехкомпонентных систем (жидкие смеси, растворы твердых веществ в жидких растворителях).

Изучая перегонку смесей, уясните, что различные виды перегонки (перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация) основаны на различии состава пара и жидкости.

Во всех уравнениях, выражающих связь между концентрацией идеального раствора и каждым его свойством, значение свойства не зависит от природы растворителя (осмотическое давление, относительное понижение давления пара) или не зависит от природы растворенного вещества (изменение температур замерзания и кипения растворов), а определяется только числом частиц растворенного вещества. Это обстоятельство послужило основанием для физической теории растворов и позволило понять свойства разбавленных растворов электролитов, в уравнения расчета которых вводится коэффициент Вант-Гоффа, учитывающий увеличение числа частиц вследствие диссоциации.

Азеотропные смеси – это растворы, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара и не меняется при кипении. Примером азеотропного раствора служит смесь воды и этилового спирта, содержащая 95,5 % спирта (по массе) и кипящая при атмосферном давлении при температуре 78,1 °С. Этим объясняется принятая промышленная концентрация этилового спирта 96 %: это азеотропная смесь, и дальнейшей перегонкой её при атмосферном давлении нельзя разделить на фракции. Разделение возможно связыванием одного из компонентов, например, воды прокаленным сульфатом меди CuSO_4 .

Осмоз – самопроизвольный перенос растворителя через полупроницаемую мембрану, не пропускающую растворённое вещество, и разделяющую два раствора одного и того же вещества с различными концентрациями.

Значение осмоса:

Тургор тканей – напряжённое состояние оболочек живых клеток. Тургорное давление – внутреннее давление, которое развивается в клетке, когда в неё в результате осмоса входит вода, и цитоплазма прижимается к клеточной стенке. Это давление препятствует дальнейшему проникновению воды в клетку.

Лизис (гр. *lysis* – растворение) – разрушение клеток путем разрыва их оболочек в гипотоническом растворе или в дистиллированной воде за счет перемещения ее молекул внутрь клеток.

Плазмолиз – сморщивание клеток в гипертонических растворах, клетка теряет воду. Плазмолиз возможен в клетках, имеющих плотную клеточную стенку.

При соприкосновении клетки с раствором электролита, некоторое его количество всегда перейдет в клетку, поэтому осмотическое давление, определяемое суммарной концентрацией ионов электролита и белка, в клетке всегда будет выше, чем в окружающем растворе. Это способствует поддержанию тургора клеток даже в изотонических растворах и дополняет представления о процессах осмоса в биологических системах: в гипертонических растворах происходит не только потеря клеткой воды, но и переход определенного числа ионов

соли внутрь клетки.

Если к системе из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей добавлять третью жидкость, способную в них растворяться, то добавляемая жидкость будет распределяться между обеими жидкими фазами в соответствии с законом распределения Нернста-Шилова: третий компонент, добавляемый к системе, состоящий из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между обеими жидкими слоями в определенном, постоянном при данной температуре отношении.

Экстракцией называют процесс извлечения вещества, растворенного в одном растворителе, другим растворителем (экстрагентом), который не смешивается с первым и лучше растворяет извлекаемое вещество.

Растворение газов в жидкостях почти всегда сопровождается выделением теплоты. Поэтому растворимость газов с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье понижается. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды (например CO_2) кипячением.

Если газ малорастворим в данной жидкости и давление невелико, то растворимость газа пропорциональна его давлению. Эта зависимость выражается законом Генри (1803): количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется фазой, компонентом и степенью свободы?
2. Как определяется число компонентов системы?
3. Что показывает число степеней свободы?
4. Сколько фаз и степеней свободы на плоскости, на линиях и в тройных точках на диаграмме состояния воды?
5. Как зависит давление насыщенного пара раствора от концентрации нелетучего растворенного вещества при данной температуре?
6. Как зависит растворимость газов от давления, каким законом эта зависимость выражается?
7. Как зависит растворимость газов от температуры и концентрации твердого растворенного вещества?
8. Какой жидкий раствор называют идеальным, каковы его основные признаки и при каких условиях он образуется?
9. Чем обуславливаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
10. В чем заключаются первый и второй законы Коновалова? Поясните эти законы на диаграммах: состав – температура кипения и состав – давление.
11. В чем заключаются перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация?

12. На чем основана перегонка с водяным паром, когда ее применяют и как определяется расход водяного пара на каждый килограмм отгоняемого вещества?

13. В чем заключается правило прямолинейного диаметра Алексева?

14. В чем заключается закон распределения Нернста–Шилова?

15. В чем сущность процесса экстрагирования?

1.5 Химическая кинетика и катализ

Основы формальной кинетики. Скорость химической реакции. Основной закон химической кинетики. Кинетическое уравнение. Порядок реакции. Реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка; кинетические уравнения для них. Молекулярность элементарного акта. Методы определения порядка реакции. Причины несовпадения молекулярности и порядка реакции. Гетерогенные реакции. Цепные реакции: неразветвленные и разветвленные. Сложные гомогенные реакции. Теории химической кинетики – теория активных столкновений (ТАС) и теория переходного состояния (ТПС).

Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, ее вычисление. Экспериментальное определение энергии активации. Влияние температуры на скорость биологических процессов.

Катализ. Общие принципы катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ. Гомогенный катализ. Адсорбция и гетерогенный катализ. Влияние катализатора на энергию активации. Отрицательный катализ и автокатализ. Кислотно-основной катализ.

Ферментативный катализ. Влияние концентрации субстрата и фермента на скорость ферментативной реакции. Кинетика ферментативного катализа, вывод уравнения Михаэлиса и его анализ, константа Михаэлиса. Активность и специфичность биологических катализаторов. Влияние различных факторов на ферментативные процессы. Ферменты в технологии пищевых продуктов.

Методические указания

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором рассматривается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, электромагнитного излучения и других факторов. Химическая кинетика позволяет не только рассчитать время достижения заданной степени превращения исходных веществ, но и найти условия, при которых это время будет минимальным, выбрать наиболее эффективные факторы воздействия на скорость протекания реакции.

Химическая кинетика – это учение о скоростях и факторах, влияющих на

нее, и механизмах протекания химических реакций.

Рекомендуем после ознакомления с основными понятиями (механизм, скорость реакции, молекулярность и порядок реакции, константа скорости химической реакции) и классификацией химических реакций перейти к изучению основных положений, теорий химической кинетики (теория Аррениуса, теория активных столкновений, теория переходного состояния).

Обращаем внимание на сложность гетерогенных реакций, состоящих из нескольких стадий. Стадия, протекающая медленнее всех, определяет механизм и скорость гетерогенной реакции, поэтому очень важно знать, на основании каких экспериментальных данных можно определить лимитирующую стадию гетерогенной реакции. Это позволит находить действенные меры для ускорения этих реакций.

Механизмом реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция. Если реакция протекает путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, то такая реакция называется элементарной. Большинство химических реакций не являются элементарными, а включают несколько элементарных стадий (актов) химического превращения. Такие реакции называются сложными.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации любого из участвующих в реакции веществ в единицу времени. Выражается основным постулатом химической кинетики. «Мгновенная скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях некоторых чисел, определяемых опытным путем».

Основной закон химической кинетики: скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведенных в определенные степени.

Катализ – изменение скорости реакции под действием веществ, которые сами не изменяются ни качественно, ни количественно в конце реакции. Эти вещества называются катализаторами. Катализатор не влияет на константу химического равновесия. Он только ускоряет или замедляет достижение химического равновесия, но одинаково влияет на константу скорости прямой реакции и на константу скорости обратной реакции. Положительный катализатор увеличивает скорость реакции, отрицательный катализатор уменьшает скорость реакции и увеличивает. Катализатор практически не влияет на общее число соударений, но влияет на энергию активации. Катализатор может способствовать достижению ориентации, необходимой для взаимодействия молекул.

Химические процессы в живых организмах осуществляются при помощи биологических катализаторов – ферментов. Все известные в настоящее время ферменты являются белками или РНК (рибозимами), многие из которых содер-

жат ионы металлов. Специфичность фермента по отношению к субстрату характеризуется константой Михаэлиса: чем меньше константа, тем больше специфичность. Типичные значения K_M – от 10^{-6} до 10^{-2} моль·л⁻¹.

Зависимость скорости гомогенной реакции от температуры может быть приближенно выражена правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10° скорость химических реакций возрастает в 2–4 раза. Правило Вант-Гоффа в математической формулировке можно представить в следующем виде

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, $\gamma = 2 \div 4$.

Отклонение от этого правила наблюдается для гетерогенных реакций, так как скорость их мало изменяется с температурой, и для биохимических реакций, для которых повышение температуры на один градус увеличивает скорость реакций в десятки и сотни раз.

Более точно и научно обоснованно влияние температуры на скорость реакции описывает теория активных столкновений, основы которой предложены шведским учёным С. Аррениусом. Суть этой теории отражена в следующих положениях:

1. Для того чтобы прореагировать, молекулы реагентов должны столкнуться.

2. Чтобы столкновения частиц действительно привели к химическому превращению, избыточная энергия сталкивающихся молекул должна превышать энергию активации (E), т. е. молекулы реагентов должны преодолеть некий потенциальный барьер.

Молекулы, имеющие избыточную энергию, больше, чем энергия активации, называются активными молекулами. В зависимости от доли активных молекул, скорость реакции может быть больше или меньше.

Зависимость константы (k) скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

и в интегральной форме

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + const,$$

где E – энергия активации – избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы вступить в реакцию; T – абсолютная температура; R – молярная газовая постоянная.

Записав уравнение Аррениуса для двух температур, легко получить выражение для расчета энергии активации

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Вопросы для самопроверки

1. Что называется скоростью химической реакции?
2. Что называется молекулярностью и порядком реакции? Всегда ли они имеют одинаковое значение.
3. Какие реакции называются псевдомономолекулярными?
4. Какие реакции называются простыми, а какие - сложными?
5. В чем заключается основной закон кинетики?
6. Каков физический смысл константы скорости реакции?
7. От чего зависит константа скорости химической реакции?
8. Что называется периодом полураспада?
9. Какие методы определения порядка реакций вам известны и на чем они основаны?
10. Как зависит константа скорости химической реакции от температуры?
11. Что такое энергия активации химической реакции?
12. В чем сущность положительного катализа?
13. В чем сущность отрицательного катализа?
14. В чем физический смысл константы Михаэлиса?

1.6 Фотохимические реакции

Фотохимические, темновые и радиационно-химические реакции. Законы Гротгуса–Дрейпера и Бугера–Ламберта–Бера. Возбуждение, ионизация и диссоциация молекул при взаимодействии света с веществом. Энергия поглощенных квантов. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход. Сенсibilизированные реакции. Синтез органического вещества растениями под действием хлорофилла как сенсibilизатора. Значение фотосинтеза.

Методические указания

Фотохимические реакции – химические реакции, которые инициируются воздействием электромагнитных волн, в частности – излучением в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

Примерами фотохимических реакций являются: фотосинтез в растениях, распад бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки, превращение молекул кислорода в озон в верхних слоях атмосферы.

В 1818 г. прибалтийский физик и химик Теодор Гротгус сформулировал один из основных законов фотохимии: химическое действие может произвести только свет, который поглощается реагирующими молекулами. Например, во-

дород не поглощает видимый свет, а хлор поглощает только фиолетовые и синие лучи. Поэтому красный свет не может вызвать реакцию в смеси водорода с хлором. К такому же выводу пришел независимо американский ученый Джон Уильям Дрепер. Этот первый фотохимический закон получил название закона Гротгуса–Дрепера.

После поглощения кванта света в молекуле могут происходить разнообразные процессы. В начале XX в. Альбертом Эйнштейном и немецким физиком Иоганном Штарком был сформулирован второй закон фотохимии. В соответствии с этим законом, первичный фотохимический акт происходит под действием одного кванта света – фотона. Поэтому этот закон называют также законом квантовой эквивалентности. (После открытия лазеров было обнаружено, что у этого закона есть исключения: в случае очень мощного лазерного излучения возможно одновременное поглощение двух фотонов.) Второй закон фотохимии служит основой для расчета квантового выхода фотохимической реакции, который равен числу прореагировавших (или вновь образовавшихся) молекул, деленному на число поглощенных квантов. Квантовый выход, определяемый экспериментально, позволяет судить о механизме фотохимической реакции.

Фотовозбуждение – первая стадия фотохимического процесса, когда реагирующее вещество переходит в состояние с повышенной энергией путём поглощения фотона, энергия которого значительно ниже порога фотоионизации. Поглощение фотона происходит в соответствии с квантовой теорией Планка. Фотосенсибилизатор поглощает излучение и передаёт энергию реагирующему веществу. Обратный процесс называется «закалкой», когда фотовозбуждённое состояние деактивируется химическим реагентом.

Молекула, поглотившая в первичном процессе квант света, приобретает избыточную энергию, поэтому такую молекулу называют возбужденной. В отличие от теплового воздействия, когда возбуждаются колебательные движения молекулы и возрастает ее кинетическая энергия, при поглощении фотона энергия передается электронам. С электронно-возбужденной молекулой могут происходить самые разнообразные процессы. Некоторые из них не связаны с химическими превращениями и называются фотофизическими процессами. Так, возбужденное состояние может за очень короткое время (порядка 10^{-9} с) вернуться в основное состояние, отдавая избыточную энергию в виде кванта света (как правило, с меньшей энергией). Этот процесс называется флуоресценцией. Если же в результате столкновения возбужденной молекулы с другими молекулами происходит передача избыточной энергии, то интенсивность флуоресценции снижается – частично или полностью. Такие процессы с потерей энергии называются тушением флуоресценции. Возбужденное состояние может также перейти в более долгоживущее (от 0,001 с до нескольких минут) триплетное состояние, энергия которого ниже. Испускание света из этого состояния называ-

ется фосфоресценцией.

Возбужденная светом молекула может также вступать в различные химические реакции. Свойства электронно-возбужденного состояния могут сильно отличаться от свойств основного состояния молекулы. Так как у каждой молекулы существует лишь одно основное, но несколько возбужденных состояний, фотохимия данного соединения может быть существенно богаче его химии в основном состоянии. В результате появляется возможность осуществлять необычные химические превращения, не свойственные веществам в основном состоянии.

Если после поглощения фотона преобладают фотофизические процессы, число химически прореагировавших молекул, приходящихся на один поглощенный квант, то есть квантовый выход реакции, будет меньше единицы. Например, при облучении красным светом водного раствора ферриоксалата калия (комплекса трехвалентного железа с анионом щавелевой кислоты – оксалатом состава $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) квантовый выход фотохимической реакции $2Fe(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow 2Fe^{2+} + 5C_2O_4^{2-} + 2CO_2$ равен всего 0.01, но возрастает с увеличением энергии кванта света. Еще меньшие квантовые выходы наблюдаются при фотохимическом разложении (фотолизе) твердых тел. Например, даже на ярком солнечном свете полимерные пленки разрушаются довольно медленно, в течение многих недель, месяцев и даже лет.

В большинстве фотохимических реакций получаемая молекулой энергия превышает типичные энергии активации темновых (термических) реакций и может даже превосходить энергию разрыва химических связей. Тем не менее, многие фотохимические реакции отличаются высокой избирательностью, что связано с особенностями электронного строения возбужденного состояния.

Реакции фотодиссоциации с разрывом химических связей могут идти в разнообразных полимерных материалах под действием видимого или ультрафиолетового света. Образующиеся при этом радикалы могут приводить к разрыву связей C–C в углеродных цепочках полимера. Эти процессы приводят к так называемой фотодеструкции полимеров, которые ускоряются под действием агрессивных компонентов атмосферы – кислорода, озона, оксида азота(IV). В результате ухудшаются механические свойства полимера. Они особенно заметны на полиэтиленовой пленке парника, которая в течение многих месяцев подвергалась действию прямых солнечных лучей. Поэтому очень важны меры по фотостабилизации полимеров; ее можно осуществить введением ингибиторов радикальных реакций. С другой стороны, для упаковочных полимерных материалов, наоборот, желательно быстрое их разрушение после использования, чтобы избежать загрязнения этими полимерами окружающей среды. Такие полимеры намеренно делают светочувствительными; под действием солнечных лучей они рассыпаются в тонкий порошок.

Возбужденные светом молекулы могут также вступать в реакции перено-

са электрона – фотоокисление и фотовосстановление. Так, возбужденные карбонильные соединения в присутствии восстановителя могут превращаться в спирты, а возбужденные молекулы красителей, реагируя с кислородом, превращаются в бесцветные соединения.

Фотосинтез – сложный химический процесс преобразования энергии видимого света (в некоторых случаях инфракрасного излучения) в энергию химических связей органических веществ при участии фотосинтетических пигментов (хлорофилл у растений, бактериохлорофилл у бактерий и бактериородопсин у архей).

Темновая реакция, одна из двух отчетливых фаз фотосинтеза (другая – световая реакция). Эта реакция (которая может проходить как в темноте, так и на свету) заключается в превращении углекислого газа (диоксида углерода) в углеводороды (сахара) в цикле Калвина. Темновая фаза фотосинтеза протекает без непосредственного участия световой энергии, а за счет энергии АТФ. Суть темновой фазы фотосинтеза заключается в том, что химическая энергия, запасенная в световых реакциях, используется для восстановления углерода до органических соединений. При этом используется углекислый газ атмосферы, поступающий в клетки через устьица.

Радиационно-химические реакции, совокупность физико-химических процессов и химических превращений, происходящих в результате воздействия на вещество ионизирующего излучения.

Вопросы для самопроверки

1. Какие реакции называются фотохимическими?
2. Основные виды фотохимических реакций?
3. Основные законы фотохимии.
4. Что такое квантовый выход?
5. В чем сущность фотосинтеза?

1.7 Основы электрохимии

Растворы электролитов. Слабые и сильные электролиты. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Основные положения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Активность, коэффициент активности. Зависимость коэффициента активности от ионной силы. Движение ионов в электрическом поле. Абсолютная скорость ионов. Подвижность ионов. Аномальная подвижность ионов H^+ и OH^- . Числа переноса.

Электропроводность растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводности, зависимость от концентрации. Закон независимого движения ионов Кольрауша. Связь между подвижностью и электропроводностью. Уравнение Кольрауша для сильных электролитов, определение предельной эк-

вивалентной электропроводности. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов. Практическое использование электропроводности для оценки качества сырья и продуктов, измерения влажности сельскохозяйственных продуктов. Применение солемеров для анализа технологических растворов.

Электродные процессы. Общие представления о механизме возникновения двойного электрического слоя. Строение двойного электрического слоя. Электродный потенциал. Классификация электродов и их характеристика. Электроды 1-го, 2-го рода, редокс-электроды. Уравнение Нернста. Водородный электрод. Потенциалы в водородной шкале для водных растворов. Хлорид-серебряный электрод сравнения. Индикаторные электроды: хингидронный, стеклянный. Потенциометрический метод определения рН. Окислительно-восстановительный потенциал; его измерение. Мембранный потенциал. Электрохимический потенциал.

Гальванические элементы. Электродвижущие силы гальванических элементов. Элемент Даниэля-Якоби. Термодинамика гальванического элемента. Практическое использование метода потенциометрии. рН-метры в технологии и контроле производства пищевой продукции. Гальванические элементы различных типов, их характеристика. Применение потенциометрических измерений для расчета различных величин в анализе. рН-метры в технологии и контроле производства пищевой продукции. Биоэлектрические потенциалы.

Методические указания

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрохимической форм энергии. Химические реакции сопровождаются обычно поглощением или выделением теплоты – тепловым эффектом реакции, а не электрической энергии.

В электрохимии рассматриваются реакции или протекающие за счет подведенной извне электрохимической энергии, или служащие источником ее получения. Такие реакции называются электрохимическими. Очевидно, что электрохимические реакции с термодинамической точки зрения не идентичны химическим реакциям, поэтому электрохимия должна рассматриваться как самостоятельный раздел физической химии, выделившийся в самостоятельную науку.

Электролитами называют вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью. В более узком смысле электролитами называют вещества, молекулы которых в растворе способны распадаться на ионы в результате процесса электролитической диссоциации. Растворы электролитов также часто называют электролитами.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты в разбавленных раство-

рах практически полностью диссоциированы на ионы. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично.

Дебай и Хюккель, предложив модель, которая легла в основу теории сильных электролитов, постулировали: электролит полностью диссоциирует, но в сравнительно разбавленных растворах ($C = 0,01$ моль·л⁻¹). Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован (гидратирован). Это окружение называется ионной атмосферой.

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического теплового движения. Под влиянием электрического поля ионы приобретают направленное движение, скорость которых пропорциональна напряженности электрического поля. Способность растворов электролитов проводить электрический ток обусловлена ионами, образующимися при диссоциации электролитов. Экспериментальное изучение электропроводности растворов (кондуктометрия) является одним из важных направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов – определять степени и константы диссоциации электролитов, растворимость труднорастворимых солей и т. п. Применяют также кондуктометрическое титрование, в котором точки эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора.

Удельной электропроводностью χ («каппа») раствора называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного электролита и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Потенциал электрода или электродный потенциал металла – это разность потенциалов, которая возникает на границе раздела фаз металл-раствор при погружении металла в раствор электролита в результате взаимодействия поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. Это связано с образованием двойного электрического слоя (ДЭС), то есть несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить принципиально невозможно, поэтому измеряют разность потенциалов, составляя электрохимическую цепь (гальванический элемент) из данного электрода и электрода сравнения, потенциал которого известен. В качестве стандартного электрода сравнения принят водородный электрод, представляющий собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, на которую подаётся газообразный водород с давлением в 1 атм. и погружённую в водный раствор, содержащий

ионы водорода с активностью равной 1. Потенциал стандартного водородного электрода при стандартных условиях (101 325 Па, 298 К) принят равным 0 в соответствии со Стокгольмской конвенцией, разработанной Международным союзом чистой и прикладной химии (ГОРАС) в 1953 г. При изменении условий потенциал водородного электрода рассчитывается по уравнению Нернста.

Электроды в зависимости от устройства и типа электродной реакции делятся на электроды первого рода, второго рода и окислительно-восстановительные, или редокс-электроды. Электроды I рода – это электроды, потенциал которых зависит от активности (концентрации) или катиона, или аниона. Электроды II рода – это электроды, потенциал которых зависит как от активности катиона, так и от активности аниона. Окислительно-восстановительные электроды – это электроды, у которых в растворе находятся окисленная и восстановленная форма, а металл лишь посредничает в передаче электронов от окислителя к восстановителю и не принимает участия в электродной реакции.

При изучении гальванических элементов обратите внимание на то, что скачок потенциала всегда возникает при соприкосновении двух проводников одного и того же или разного рода. Выясните, какие факторы определяют значение потенциалов. Необходимо ознакомиться с принятой классификацией электродов (первого, второго рода и редокс-электроды) и различными типами гальванических элементов. В концентрационных элементах ток возникает за счет выравнивания концентрации ионов или вещества электрода, а в химических элементах – за счет химической реакции.

Биопотенциал (биоэлектрический потенциал) – энергетическая характеристика взаимодействия зарядов, находящихся в исследуемой живой ткани, например, в различных областях мозга, в клетках и других структурах. Биоэлектрический потенциал – это разность потенциалов между двумя точками живой ткани, определяющая ее биоэлектрическую активность. Биопотенциал имеет мембранную природу. Измеряется не абсолютный потенциал, а разность потенциалов между двумя точками ткани, отражающая её биоэлектрическую активность, характер метаболических процессов. Биопотенциал используют для получения информации о состоянии и функционировании различных органов.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется электролитом?
2. По каким признакам тот или иной электролит относится к сильным или слабым?
3. Какова связь между подвижностью ионов и их абсолютной скоростью?
4. Почему подвижность ионов H^+ и OH^- резко отличается от подвижности остальных ионов?
5. Что называется числом переноса?

6. Что называется удельной электрической проводимостью?
7. Что называется эквивалентной электрической проводимостью?
8. Как зависит эквивалентная электрическая проводимость слабых электролитов от концентрации?
9. В чем сущность закона Кольрауша?
10. Какие процессы, происходящие на границе металл – раствор, приводят к появлению двойного электрического слоя?
11. Что представляют собой электроды I и II рода? Приведите примеры.
12. Как устроен водородный электрод?
13. Что такое ряд напряжений?
14. К какому типу электродов относится платино-хлоридный электрод?
15. Что представляет собой биоэлектрический потенциал?

Литература к разделу «Физическая химия»

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: учебник / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 341 с.
2. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В. В. Белик, К. И. Киенская. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2007. – 287 с.
3. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С. В. Горбунцова, Э. А. Мулюрова, Е. С. Орбейко. – Москва: Альфа-М, 2006. – 269 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / ред.: А. А. Равдель, А. М. Пономарева; сост. Н. М. Барон. – 10-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 238 с.

Раздел 2. Коллоидная химия

2.1 Поверхностные явления и адсорбция

Поверхность раздела фаз. Нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз. Поверхностное натяжение как мера свободной поверхностной энергии. Термодинамика поверхностных явлений. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Понятие сорбции. Виды сорбции: адсорбция, абсорбция, хемосорбция. Тепловые эффекты при адсорбции. Десорбция. Природа адсорбционных сил.

Адсорбция на границе твердое тело – газ. Изотермы адсорбции. Вывод и анализ уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, его анализ. Влияние температуры на состояние адсорбционного равновесия. Эмпирическое

уравнение Фрейндлиха. Полимoleкулярная адсорбция и капиллярная конденсация.

Адсорбция на границе жидкость – газ. Фундаментальное уравнение Гиббса. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества. Уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.

Адсорбция неэлектролитов (молекулярная адсорбция) на границе твердое тело – жидкость. Влияние на адсорбцию природы адсорбента, растворителя и растворенного вещества. Правило уравнивания полярностей П. А. Ребиндера. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Адсорбция на гладких поверхностях и пористых адсорбентах. Адсорбционное понижение прочности – эффект П. А. Ребиндера.

Адгезия, ее виды. Адгезия жидкости, упругопластических масс, частиц и пленок. Работа адгезии и когезии. Смачивание и растекание жидкостей. Влияние адсорбционных слоев на смачивание. Особенности адгезии и смачивания в пищевой промышленности.

Адсорбция электролитов. Влияние размеров и заряда ионов на адсорбцию. Правило Фаянса-Панета. Ионный обмен. Роль адсорбции в процессах обмена. Природные и искусственные иониты. Использование ионного обмена в водоподготовке, в технологии обработки водного сырья и очистке сточных вод. Роль ионообменной адсорбции в биологических процессах.

Методические указания

На границе раздела различных фаз проявляются особенные свойства систем, которые называют поверхностными явлениями. К ним относятся, например, смачивание жидкостями поверхности твердых тел и адсорбция. Причиной проявления поверхностных явлений оказывается избыточная энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз. Атомы и молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем внутри конденсированных фаз. Они появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей, благодаря чему и обладают большей потенциальной энергией. Дополнительную энергию, обусловленную особым состоянием «поверхностных» молекул называют поверхностной энергией. При $P, T = \text{const}$ поверхностная энергия системы (G_s) равна произведению поверхностного натяжения (σ) на площадь поверхности раздела фаз (s): $G_s = \sigma \cdot s$.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия $P, T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{P, T}.$$

Самопроизвольное стремление к уменьшению поверхностной энергии может быть реализовано за счет уменьшения межфазной поверхности при постоянном поверхностном натяжении, либо поверхностного натяжения при неизменной межфазной поверхности.

Следствием избытка поверхностной энергии являются самопроизвольные процессы, происходящие на границе раздела фаз в результате уменьшения поверхности раздела фаз (агрегация, коагуляция и др.) и снижения поверхностного натяжения (адсорбция, адгезия, заряд поверхности).

Уменьшение поверхностной энергии возможно за счет концентрирования какого-либо вещества (адсорбтива) на поверхности раздела фаз. Этот процесс называется адсорбцией. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) другое вещество на своей поверхности, называется адсорбентом (например, активированный уголь). Процесс адсорбции является самопроизвольным и сопровождается уменьшением свободной энергии за счет снижения поверхностного натяжения.

Взаимодействие между адсорбатом (вещество на поверхности адсорбента) и адсорбентом осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса (физическая адсорбция) или химических сил (химическая адсорбция – хемосорбция). В зависимости от свойств адсорбента и адсорбтива может образовываться мономолекулярный или полимолекулярный адсорбционный слой.

Мономолекулярную адсорбцию можно выразить при помощи уравнения Ленгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где K – константа адсорбционного равновесия, являющаяся мерой адсорбционной активности; Γ_{\max} – предельная величина адсорбции.

При средних концентрациях растворенного вещества (левая часть области II) адсорбцию часто описывают при помощи эмпирического уравнения Фрейндлиха:

$$\Gamma = Kp^{1/n}$$

где p – давление адсорбтива; K и n – постоянные, подбираемые опытным путем для наилучшего описания зависимости.

Если адсорбция вещества протекает из газовой фазы при температуре ниже критической, то зачастую образующийся мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Одной из первых теорий, описывающих полимолекулярную адсорбцию, явилась теория, разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ) в начале XX в.

Связь между гиббсовской адсорбцией (Γ), т. е. избытком вещества в поверхностном слое и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right).$$

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что направление процесса, т. е. концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объемную фазу определяется знаком производной $d\sigma / dC$.

Чтобы разобраться в различных видах и особенностях адсорбционных процессов, следует рассмотреть фундаментальное уравнение Гиббса.

Поверхностно-активными называются такие вещества (ПАВ), которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии. Адсорбируясь на межфазных поверхностях раздела, ПАВ образуют на них мономолекулярные (а иногда и полимолекулярные) слои ориентированных молекул (ионов), резко изменяя мономолекулярную природу поверхности.

К типичным ПАВ относятся органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т. е. состоят из углеводородного неполярного (гидрофобного) радикала и полярной (гидрофильной) группы, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам. Дифильный характер молекул (ионов) типичных ПАВ обеспечивает большую или меньшую растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. Поэтому такие вещества всегда поверхностно-активны на границе раздела вода – воздух, вода – углеводород и во многих случаях – на поверхности раздела вода – твердое тело.

Поверхностно-инактивными называются такие вещества (ПИВ), которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, увеличивая избыток межфазной поверхностной энергии.

Ионообменная адсорбция – это один из практически доступных и широко применяемых способов, позволяющих удалить из продукта и жидкой среды примеси нежелательных ионов. Необходимо уяснить принцип ионного обмена.

Ионная адсорбция – адсорбция сильных электролитов из водных растворов, обусловленная химическими и электростатическими силами.

Ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул. Ионная адсорбция более сложное явление, чем молекулярная, в большинстве случаев скорость ионной адсорбции с повышением температуры возрастает, поэтому ее называют активированной, это свидетельствует о том, что происходит образование поверхностных химических соединений.

Ионообменная адсорбция – процесс обмена ионов между раствором и ионообменником-ионитом (сорбентом). При этом сорбент поглощает из рас-

твора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

В качестве ионитов – высокомолекулярные полиэлектролиты, состоящие из синтетического нерастворимого каркаса с привитыми функциональными группами кислотного ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др.) и основного ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) характера.

В качестве ионитов широкое распространение получили синтетические органические ионообменные смолы. Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркас, сетка, скелет), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанные раствором, который содержит в основном подвижные противоионы.

Адгезия относится к поверхностным явлениям, происходит самопроизвольно и приводит к снижению поверхностной энергии. Адгезию можно выразить количественно при помощи соответствующих параметров, к числу которых, прежде всего, относится краевой угол.

При помощи ПАВ можно снизить поверхностное натяжение жидкости, уменьшить краевой угол и улучшить смачивание.

Вопросы для самопроверки

1. Физический смысл поверхностного натяжения, в каких единицах измеряется эта величина?
2. Приведите графическую зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ.
3. Что называется адсорбцией?
4. Что называется адсорбтивом, адсорбатом?
5. Чем отличается адсорбция от хемосорбции?
6. Что понимается под абсорбцией?
7. Какие вещества называются поверхностно-активными, приведите примеры?
8. Что такое дифильность молекулы ПАВ?
9. Какие вещества называются инактивными, приведите примеры?
10. Сформулируйте правило Дюкло–Траубе. Что называется поверхностной активностью?
11. Что называется ионной адсорбцией?
12. Сформулируйте правило Фаянса–Панета для адсорбции электролитов из раствора.
13. Что называется ионообменной адсорбцией?
14. Что представляют собой иониты?
15. Что называется адгезией?
16. Что называется когезией?
17. Что называется смачиванием?

2.2 Общие свойства дисперсных систем. Коллоидное состояние вещества

Понятие о дисперсных системах. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Отличительные признаки дисперсных систем: гетерогенность и дисперсность. Дисперсность и термодинамические свойства тел. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности, агрегатному состоянию и взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Коллоидное состояние вещества.

Методические указания

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно (или несколько веществ) в мелко раздробленном состоянии распределено в объеме другого вещества. Вещество, находящееся в раздробленном состоянии, называется дисперсной фазой. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Дисперсная фаза характеризуется степенью дисперсности – степенью раздробленности. Количественной характеристикой дисперсности вещества является степень дисперсности – величина, обратная размеру дисперсных частиц: диаметру в случае сферических и наименьшему размеру в одном из трех направления – в случае несферической формы или неправильной.

В основу наиболее простой классификации дисперсных систем положены размеры частиц дисперсной фазы, т. е. дисперсность. Согласно этой классификации все дисперсные системы условно подразделяют на:

- 1) грубодисперсные, размер частиц $> 10^{-5}$ м;
- 2) среднедисперсные, или микрогетерогенные, размер частиц 10^{-5} - 10^{-7} м;
- 3) высокодисперсные, или коллоидные, размер частиц 10^{-7} - 10^{-9} м.

Низкомолекулярные системы (обычные жидкости, растворы, газовые смеси) имеют размеры частиц менее 10^{-9} м.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы (ДФ) и дисперсионной среды (ДС). Сочетание трех агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды позволяет выделить девять типов дисперсных систем. Для краткости их условно обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды.

В общем случае высокодисперсные системы называют золями (гидрозолями, органозолями, лиозолями, аэрозолями – по характеру дисперсионной среды), грубодисперсные системы типа Т/Ж называют суспензиями, типа Ж/Ж – эмульсиями.

В зависимости от характера взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой дисперсные системы делят на лиофильные – взаимодействуют

друг с другом и лиофобные – взаимодействие отсутствует. Типичные лиофильные дисперсные системы – это растворы мыл, красителей, самопроизвольно образующиеся микроэмульсии, мицеллярные системы ПАВ. К лиофобным системам относятся золи металлов, золи металлоидов (серы, селена, теллура), золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, ртути, золи гидроксидов железа, алюминия и т. д.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?
2. Какие признаки характерны для дисперсных систем?
3. Как связана дисперсность с размером частиц?
4. Что такое удельная поверхность и как она изменяется с увеличением дисперсности?
5. Классификация дисперсных систем.
6. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?
7. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?

2.3 Микрогетерогенные системы

Микрогетерогенные системы, методы их получения.

Суспензии, их стабилизация. Агрегативная устойчивость паст – концентрированных суспензий.

Эмульсии и их классификации, методы получения. Стабилизация эмульсий. Влияние природы эмульгатора на устойчивость и тип эмульсии. Обращение фаз в эмульсиях. Коалесценция. Процессы эмульгирования в пищевой технологии. Методы разрушения эмульсий.

Пены, методы получения. Факторы, влияющие на устойчивость пен. Способы стабилизации, разрушения и предупреждения образования пен. Практическое применение явлений флотации и электрофлотации. Пены в пищевой технологии.

Аэрозоли. Дымы, туманы, биоаэрозоли. Получение, свойства и способы разрушения. Электрические свойства, поведение в электрическом поле. Очистка газов в электрофильтрах. Аэрозоли и проблема охраны окружающей среды.

Порошки. Способность к течению и распылению. Флуидизация и гранулирование порошков. Взрывы пыли. Значение порошков в мукомольной промышленности.

Методические указания

Гели и пасты относятся к структурированным разновидностям подобных систем.

Этот раздел является важнейшим для технологов агропромышленного комплекса, так как все пищевые массы являются представителями определенных типов дисперсных систем.

К микрогетерогенным относят системы с размером частиц дисперсной фазы $10^{-5} \dots 10^{-3}$ см. Как правило, эти системы непрозрачны, частицы дисперсной фазы быстро оседают. Микрогетерогенные системы широко распространены в природе и имеют большое значение в пищевой промышленности.

Суспензия (Т/Ж) – это дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, частицы которой достаточно велики, чтобы противодействовать броуновскому движению. В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы различают разбавленные суспензии, или взвеси, и концентрированные суспензии, или пасты. Взвеси представляют собой свободно-, а пасты – связнодисперсные системы.

Следует отметить, что многие пищевые продукты представляют собой суспензии: плодово-ягодные соки, разнообразные пасты (томатная, шоколадная, шоколадно – ореховая и т. д.) соусы и кетчупы, готовая горчица и другие. Но еще более важным является то, что практически любое пищевое производство на той или иной стадии связано с образованием, переработкой или разрушением суспензий. Сахарная промышленность – получение и очистка диффузного сока сахарной свеклы, который является суспензией. Крахмально-паточная промышленность – производство как картофельного, так и кукурузного крахмала связано с получением суспензий на начальных стадиях (крахмальное молоко, мельничное молоко), их очисткой и разрушением с выделением готового продукта на завершающем этапе. Молочная промышленность – суспензии образуются в производстве казеина, получении и переработки творога, ассортимент изделий из которого весьма велик. Мясная промышленность – производство мясных фаршей, различных колбас, паштетов связано с приготовлением и переработкой высококонцентрированных суспензий (паст). Хлебопекарная и макаронная промышленность основана на замесе и обработке теста, которое в отношении твердых компонентов является пастой. Кондитерская промышленность – шоколадная масса при температуре несколько выше $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао – масле.

Эмульсия – дисперсная система типа Ж/Ж, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде). Эмульсии могут быть образованы двумя любыми несмешивающимися жидкостями. Эмульсии широко применяются в масложировой, молочной, кондитерской, хлебопекарной и других отраслях пищевой промышленности. Обычные эмульсии являются лиофобными дисперсными системами, они термодинамически неустойчивы, и, чтобы придать им хотя бы относительную устойчивость, используют специальные вещества, называемые

эмульгаторами (стабилизаторами), которые добавляют в систему на самых начальных стадиях процесса эмульгирования. В качестве эмульгаторов могут выступать неорганические электролиты и коллоидные ПАВ, ВМС, а также порошки.

Эмульсии бывают двух типов – прямые – типа «масло в воде» (м/в) – это эмульсии, с каплями неполярной жидкости в полярной среде и обратные – типа «вода в масле» (в/м). Тип эмульсии зависит от состава и соотношения её жидких фаз, от количества и химической природы эмульгатора, от способа эмульгирования и некоторых других факторов.

Для эмульсий типа м/в хорошими эмульгаторами могут служить растворимые в воде мыла (натриевые и калиевые соли жирных кислот), олеат натрия. Молекулы этих соединений, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, не только снижают поверхностное натяжение на ней, но и образуют на поверхности масляных капель защитные пленки, обладающие механической прочностью и защищающие эмульсию от разрушения.

Для эмульсии типа в/м хорошими эмульгаторами могут быть нерастворимые в воде кальциевые, магниевые и алюминиевые соли жирных кислот.

Поверхностно-активные вещества, являются компонентами желчи, именно благодаря им происходит самопроизвольное диспергирование жиров в кишечном тракте животных и человека.

Проблема деэмульгирования (разрушение эмульсий) не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов и т. д. Разрушение эмульсий может быть достигнуто двумя путями: седиментацией и коалесценцией.

При разрушении эмульсий имеют место две стадии: флокуляция и собственно коалесценция. На первой стадии капли ДФ образуют агрегаты, которые легко распадаются при слабом перемешивании; на второй – капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Разделение фаз при коалесценции видно невооруженным глазом. В промышленных масштабах эмульсии разрушают осаждением под действием сил тяжести или центробежных сил, а также химическими, термическими и электрическими методами.

Грубые эмульсии разделяют в обычных отстойниках. Более эффективное осаждение проводят в центрифугах, в которых более тяжелая жидкость выталкивается к периферии, а более легкая собирается вблизи центра (продолжительность операции составляет несколько минут).

Стабилизированные эмульгаторами прямые эмульсии можно разрушить при помощи электролитов с поливалентными ионами, которые не только сжимают ДЭС, но и переводят эмульгатор в малорастворимую в воде фазу. В качестве деэмульгаторов можно использовать вещества, обладающие большей поверхностной активностью, чем эмульгатор, но не образующие прочных пленок.

Так, спирты (амиловый, гексиловый и др.) вытесняют эмульгаторы, растворяют их пленки и способствуют коалесценции. Многие эмульсии можно разделить на составляющие их компоненты путем нагревания до высокой температуры с последующим отстаиванием.

Пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. В соответствии с агрегатным состоянием ДФ и ДСр пены записывают в виде дроби Г/Ж. Термин «грубодисперсные» в определении пен обозначает, что пузырьки газа в них могут иметь макроразмеры вплоть до 10 см. Термин «высококонцентрированные» значит, что объемная концентрация пузырьков газа (ϕd) должна быть более 74 об. %.

В дисперсных системах типа Т/Г пузырьки газа окружены твердой оболочкой; подобные системы называются твердыми пенами. В отличие от жидких пен у твердых – каркас, образованный ДСр, обладает прочностью и может противостоять внешнему усилию.

Типичной твердой пеной является хлеб, вспенивание которого протекает в процессе приготовления теста. В дрожжевом тесте газовая фаза (CO_2) образуется при дрожжевом брожении, в кондитерских изделиях – при разложении пищевой соды или «пекарского порошка» (пищевая сода, лимонная кислота, сахарной пудра).

Пеносушка представляет собой приготовление вспененной массы с одновременным высушиванием продукта. Образование пены приводит к резкому росту межфазной поверхности, что существенно ускоряет процесс сушки. При помощи пеносушки приготавливают сухое картофельное пюре, порошки пюре, соков и шипучих напитков, сухое молоко и многие другие продукты.

Аэрозоли относятся к системам типа Т/Г и Ж/Г. Газовая дисперсионная среда оказывает существенное влияние на свойства аэрозолей. Электризация поверхности и ускорение физико-химических процессов в связи с высоким содержанием раздробленных частиц создает возможность взрыва и пожара некоторых веществ в аэрозольном состоянии (например, муки, сахара). Мероприятия по охране окружающей среды, связанные с уменьшением запыленности воздуха, основаны на разрушении аэрозолей.

Сыпучие пищевые массы (порошки), относящиеся к системам Т/Г, – едва ли не самые распространенные в пищевой промышленности дисперсные системы. Изучение таких свойств порошков, как текучесть, слёживаемость, адгезия, очень важно, так как эти свойства определяют поведение муки, какао, круп, сахарного песка, комбикормов и других сыпучих материалов на разных стадиях переработки.

Вопросы для самопроверки

1. Какие системы относятся к микрогетерогенным?
2. По каким признакам дисперсные системы делят на суспензии, эмульсии, пены, порошки, аэрозоли?
3. Какими методами можно получить суспензии?
4. Какое практическое значение имеют суспензии?
5. Какой тип эмульсии образуется, если в качестве эмульгатора берется олеат натрия?
6. Каков механизм стабилизации эмульсий поверхностно-активными веществами?
7. Какими методами могут быть получены пены?
8. Какими методами можно «погасить» пену?
9. Что называется пеносушкой?
10. Для каких дисперсных систем в качестве стабилизатора используют мыла, белки?
11. Что такое гранулирование порошков?
12. Какими методами можно «погасить» пену?

2.4 Получение и очистка коллоидных систем

Методы получения высокодисперсных систем, роль стабилизатора. Методы диспергирования: механическое и ультразвуковое дробление, электрическое распыление. Коллоидные мельницы в пищевой технологии. Методы физической и химической конденсации. Мицеллярная теория строения частиц лиофобных зольей, избирательная адсорбция ионов, правило Фаянса–Паннета–Пескова. Схема строения и форма мицеллы. Заряд коллоидной частицы, изоэлектрическое состояние. Пептизация как метод получения зольей.

Очистка коллоидных растворов методами диализа, электродиализа, ультрафильтрации и электроультрафильтрации. Практическое значение методов очистки для технологии продуктов питания.

Методические указания

Коллоидные системы, коллоиды (др.-греч. κόλλα – клей + εἶδος – вид; «клеевидные») – дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами – взвесьями, в которых дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 100 нм, распределены в дисперсионной среде, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию.

Основные способы получения дисперсных систем: диспергирование и конденсация – процесс, обратный диспергированию.

Диспергирование (от лат. *dispersio* – рассеяние) – тонкое измельчение твёрдых тел или жидкостей, в результате чего получают порошки, суспензии, эмульсии. При диспергировании твёрдых тел происходит их механическое разрушение. В лабораториях и промышленности для диспергирования твердых тел используют мельницы различных видов (вибрационные, шаровые, струйные и др.), для жидкостей применяют гомогенизаторы, высокоскоростные мешалки пропеллерного или турбинного типа.

Конденсационные методы основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов (гомогенных сред). Путем конденсации в зависимости от условий могут быть получены системы любой дисперсности, с частицами любого размера. Их в основном используют для получения дисперсных систем с размерами частиц 10^{-8} – 10^{-9} м (высокодисперсные и ультрадисперсные), поэтому эти методы широко используют в нанотехнологиях. Конденсационные методы делятся на два вида:

1) Физические: например, конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры; замена растворителя – раствор данного вещества при постоянном перемешивании приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо, возникающее при этом пересыщение приводит к образованию дисперсных частиц.

2) Химические – основаны на образовании новой фазы (малорастворимого соединения) в результате протекания химических реакций. Любая химическая реакция, протекающая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем. Суть метода: свежевыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами: растворами электролитов, поверхностно-активными веществами.

Методы очистки дисперсных систем:

Диализ – извлечение из зольных низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.

Электродиализ – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением. По существу, ультрафильтрация является не методом очистки зольных систем, а лишь методом их концентрирования.

Интересным примером сочетания диализатора и ультрафильтрации является аппарат «искусственная почка», предназначенный для временной замены функции почек при острой почечной недостаточности. Аппарат оперативным путем подключается к системе кровообращения больного. Кровь под давлением

ем, создаваемым пульсирующим насосом («искусственное сердце») протекает в узком зазоре между двумя мембранами, омываемыми снаружи физиологическим раствором. Благодаря большой рабочей площади мембран (~ 15000 см²) из крови сравнительно быстро (3–4 ч) удаляются «шлаки» – продукты обмена и распада тканей (мочевина, креатин, ионы калия и т. д.).

Вопросы для самопроверки

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. Перечислите диспергационные и конденсационные методы получения коллоидных систем.
3. Что такое пептизация?
4. Какие способы пептизации различают?
5. Что такое диализ, электродиализ?
6. Что такое ультрафильтрация?

2.5 Стабилизация и коагуляция коллоидных систем

Агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость коллоидных систем. Факторы устойчивости коллоидных систем. Термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости лиофильных зольей, факторы стабилизации лиофобных зольей. Явление коагуляции. Коагуляция электролитами. Теория коагуляции; основные положения теории устойчивости гидрофобных зольей Дерягина–Ландау. Расклинивающее давление. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция. Порог коагуляции. Правило Шульце–Гарди, обоснование В. В. Дерягиным правила электролитной коагуляции. Коагуляция смесью электролитов: активность, синергизм и антагонизм. Гетерокоагуляция, ее применение в практике водоподготовки и очистки сточных вод. Коагуляция под действием физических факторов. Электрокоагуляция. Кинетические закономерности коагуляции. Теория М. Смолуховского.

Явление флокуляции. Старение дисперсных систем. Процессы коагуляции в природе и технике. Коагуляция и стабилизация дисперсных систем в пищевой технологии. Альгинат натрия как загуститель, эмульгатор и стабилизатор консистентных продуктов.

Методические указания

Проблема устойчивости дисперсных систем – одна из центральных в коллоидной химии. Способность частиц дисперсной фазы сопротивляться слипанию, т. е. образованию агрегатов, была названа Н. П. Песковым агрегативной устойчивостью.

Лиофильные дисперсные системы термодинамически устойчивы, а лиофобные нуждаются в коллоидной защите.

Современная физическая теория устойчивости была предложена Б.В. Дерягиным совместно с Л. Д. Ландау (1937–1941 гг.). Несколько позже теоретическая разработка, почти аналогичная и приводящая к тем же результатам, была осуществлена независимым путем Е. Фервеем и Дж. Овербеком. Поэтому, современная теория устойчивости обозначается в литературе как теория ДЛФО (DLFO) – по имени ученых Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека. Согласно этой теории можно определить порог коагуляции, т.е. наименьшую концентрацию электролитов, необходимую для коагуляции.

Современная теория устойчивости ДЛФО рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает «расклинивающее давление».

Коагуляция – агрегация частиц дисперсной фазы с последующим выпадением их в осадок. Коагуляция включает в себя все процессы, идущие в результате потери системой агрегативной устойчивости. Она может закончиться как разрушением системы, так и образованием в ней структур (структурообразованием). Оба эти процесса: разрушение и структурообразование протекают в две стадии. На первой стадии происходит сближение частиц дисперсной фазы и фиксация их на некотором расстоянии, с образованием агрегатов, которые называют флокулами, способных к быстрому оседанию или всплыванию. Сам процесс называется флокуляцией. Иначе говоря, флокуляция – вид коагуляции, при которой укрупнённые частицы дисперсной фазы представляют собой крупные рыхлые хлопьевидные агрегаты – флокулы. Флокуляция в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ – флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и пр. воздействиях.

Аналогичный процесс в структурообразовании называется коагуляционным структурообразованием. Во второй стадии происходит разрушение прослоек дисперсионной среды и образование непосредственного контакта между частицами дисперсной фазы. В системах образуются жесткие агрегаты из твердых частиц. В структурообразовании из подвижных коагуляционных структур (гелей) при удалении прослоек дисперсионной среды образуются жесткие конденсационные структуры или конденсационно-кристаллизационные структуры (связнодисперсные системы).

Причины, вызывающие коагуляцию очень разнообразны: действие электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические реагенты, время, нагревание и охлаждение и т. д. Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов. Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона-коагулятора (правило Шульце–Гарди). В промышленных усло-

виях коагуляцию проводят смесью электролитов. Коагулирующее действие смеси электролитов часто бывает неаддитивным. Если смеси электролитов требуется больше, чем одного из них, то наблюдается антагонизм электролитов (электролиты мешают друг другу). Если смесь электролитов эффективнее одного электролита, то такое явление называется синергизмом электролитов (один электролит усиливает действие другого) – в смеси их требуется меньше, чем каждого в отдельности. Синергизм электролитов широко используется на практике для коагуляции больших количеств дисперсных систем.

Седиментационная устойчивость – способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды.

Примером лиофобной дисперсной системы могут служить сточные воды, которые наряду с грубодисперсными (5–10 мкм) фракциями, удаляемых механическими способами в результате потери седиментационной устойчивости содержатся высокодисперсные фракции. В основе некоторых методов очистки сточных вод от высокодисперсных фракций загрязнений лежит явление потери агрегативной устойчивости в результате объединения частиц под влиянием специально вводимых коагулянтов и флокулянтов, добавление которых приводит к потере седиментационной устойчивости. Для осветления вина очень часто его обрабатывают бентонитовыми глинами (бентонитом).

Вопросы для самопроверки

1. Назовите основной фактор стабилизации эмульсий и пен.
2. Дайте определение концентрационной коагуляции.
3. Какие виды устойчивости Вы знаете?
4. Перечислите факторы агрегативной устойчивости.
5. Что такое коагуляция? Перечислите основные причины коагуляции лиофобных золей.
6. Перечислите правила электролитной коагуляции. Что такое порог коагуляции?
7. Охарактеризуйте теории устойчивости лиофобных золей ДЛФО. Что такое расклинивающее давление?
8. Какие особые явления при коагуляции Вы знаете?
9. Что называется седиментацией?
10. Что называется флокуляцией?

2.6 Молекулярно-кинетические и оптические свойства высокодисперсных систем

Броуновское движение и его молекулярно-кинетическая природа. Экспериментальное подтверждение закона Эйнштейна–Смолуховского. Диффузия и

флуктуация. Осмотические свойства зелей. Мембранное равновесие Доннана. Седиментационно-диффузионное равновесие. Седиментационный анализ суспензий и эмульсий. Ультрацентрифугирование как метод определения размера частиц и молекулярной массы ВМС.

Рассеяние и поглощение света в коллоидных системах. Эффект Фарадея–Тиндаля. Уравнения Рэлея и его анализ. Явление опалесценции. Поглощение света и окраска зелей.

Ультрамикроскопия, турбидиметрия, нефелометрия и электронная микроскопия как метод анализа высокодисперсных систем.

Методические указания

К молекулярно-кинетическим свойствам высокодисперсных систем относятся: осмос, диффузия, броуновское движение, седиментационное равновесие. Эти свойства присущи всем системам, содержащим достаточно малые частицы, способные принимать участие в тепловом движении.

Высокодисперсные системы или ультрагетерогенные, наряду с поверхностными свойствами, обладают и молекулярно-кинетическими свойствами, связанными с тепловым движением частиц. К ним относятся: осмотические явления, диффузия, броуновское движение, седиментационное равновесие.

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены непрерывным хаотическим движением молекул и атомов.

Броуновское движение – беспорядочное движение частиц дисперсной фазы под действием тепловых ударов молекул дисперсионной среды.

В высокодисперсных системах (коллоидных) частицы в равной степени подвержены диффузии и седиментации. В таких системах устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие и наблюдается определенное распределение частиц по высоте.

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентраций под влиянием теплового движения, приводящая к выравниванию химических потенциалов во всем объеме системы. Процесс диффузии всегда необратим. Диффузия выражается в переносе вещества из области высокой концентрацией к области с меньшей концентрацией. Заканчивается диффузия равномерным распределением молекул или частиц по всему объему системы.

Осмос – процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (односторонняя диффузия дисперсионной среды). Давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратился осмос – осмотическое давление (π).

Величина осмотического давления дисперсных систем рассчитывается по уравнению

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \nu / N_A \cdot R \cdot T,$$

где N_A – постоянная Авогадро; C – концентрация растворенного вещества, моль/л; $v = C \cdot N_A$ – число коллоидных частиц в единице объема системы (частичная концентрация).

Седиментация – осаждение частиц под действием силы тяжести. Частицы в дисперсных системах находятся под действием двух сил: силы тяжести и силы диффузии. Сущность седиментационного анализа сводится к определению скорости осаждения частиц под действием силы тяжести в условиях седиментационно-диффузного равновесия, по которой определяют размеры частиц в дисперсных системах и молекулярную массу макромолекул в растворах полимеров.

К оптическим свойствам дисперсных систем относятся: поглощение, отражение, преломление, пропускание, рассеяние света. Изучение оптических свойств дисперсных систем является самым оперативным и доступным средством определения размеров частиц, их формы, структуры, а также концентрации. Для коллоидных систем наиболее характерным является поглощение и рассеяние света.

Если рассматривать высокодисперсные системы (золи) в проходящем свете, то они кажутся прозрачными и ничем не отличающимися от истинных растворов. Однако при наблюдении сбоку в этих же растворах наблюдается свечение, которое называют опалесценцией (боковым свечением) – эффект Фарадея–Тиндаля. В истинных растворах опалесценция не наблюдается. Причина эффекта: дисперсная система содержит мелкие взвешенные частицы дисперсной фазы, показатель преломления которых отличается от показателя преломления дисперсионной среды. При попадании на них пучка света эти частицы становятся центрами рассеяния света и образуемые ими вторичные волны усиливают друг друга и порождают рассеянный свет.

Опалесценция наблюдается только тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. Светорассеяние является уникальным специфическим свойством высокодисперсных (коллоидных) систем. Количественные закономерности рассеянного света для сферических частиц, не проводящих электрический ток были выведены Релеем:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2 v}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2,$$

где I_0 и I_p – интенсивности падающего и рассеянного света; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света; v – частичная концентрация; n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Свет, проходя через дисперсную систему, частично поглощается ею. При этом интенсивность прошедшего через систему света зависит от интенсивности падающего света по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot l},$$

где I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего света; l – толщина поглощающего слоя; k – коэффициент поглощения, характеризующий поглощающее вещество.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое броуновское движение?
2. В чем сущность диффузии?
3. Осмотические свойства зольей
4. Что такое осмотическое давление и как оно вычисляется для дисперсных систем?
5. Каким законам подчиняется диффузия дисперсных систем?
6. В чем сущность седиментации?
7. Что такое седиментационная устойчивость коллоидных систем?
8. 2. Что такое монодисперсная суспензия, полидисперсная?
9. Чем определяется седиментационное равновесие?
10. От каких факторов и как зависит скорость седиментации?
11. В чем суть седиментационного анализа?
12. Опишите практическое использование метода седиментации.
13. В чем сущность Эффект Фарадея–Гиндаля?
14. Уравнения Рэлея и его анализ.
15. Объясните, почему коллоидные системы интенсивнее рассеивают короткие волны видимого света.

2.7 Электрические свойства высокодисперсных систем

Механизм образования двойного электрического слоя: путем адсорбции и поверхностной диссоциации. Строение двойного электрического слоя на межфазных поверхностях. Полное падение потенциала в нем. Электрокинетический (дзета) потенциал как часть термодинамического потенциала. Влияние концентрации электролита, зарядности и радиуса иона на величину и знак дзета-потенциала. Перезарядка поверхности многозарядными ионами.

Электрокинетические явления. Электроосмос и электрофорез. Потенциалы течения и оседания. Методы определения электрокинетического потенциала. Практическое применение электрокинетических явлений. Электроосмотическое осушение и фильтрация. Электрофоретическое фракционирование и очистка белков.

Методические указания

Электрокинетическими называют: 1) явления взаимного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды под действием электрического поля (прямые электрокинетические явления); 2) процессы возникновения разности потенциалов при взаимном смещении фаз (обратные электрокинетические явления). К прямым электрокинетическим явлениям относят электрофорез (перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля) и электроосмос (перемещение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием электрического поля). К обратным электрокинетическим явлениям относят потенциал течения и потенциал оседания (седиментации) – возникновение разности потенциалов при относительном перемещении фаз.

На поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью самопроизвольно в результате избирательной адсорбции ионов или диссоциации поверхностных молекул возникает избыточный электрический заряд. Этот заряд компенсируется противоположными ионами из объема жидкости. В результате на границе раздела т/ж формируется двойной электрический слой. В постоянном электрическом поле частицы дисперсной фазы перемещаются в одном направлении, а дисперсионной среды (гидратированные ионы) – в противоположном. Таким образом, в зависимости от условий наблюдают явления электрофореза и электроосмоса. Оба эти явления широко применяются для измерений электрокинетического, или дзета (ζ)-потенциала разнообразных зольей и белков, а также различных мембран, порошков и др.

Вопросы для самопроверки

1. Какие явления называются электрокинетическими?
2. Какое строение имеет двойной электрический слой, и чем отличаются поверхностный и электрокинетический потенциалы?
3. Что такое электрокинетический потенциал, и от каких факторов зависит его величина?
4. Какое явление называется электрофорезом? Приведите примеры использования его на практике.
5. Какое явление называется электроосмосом?

2.8 Коллоидные поверхностно-активные вещества

Строение, размер молекул коллоидных ПАВ. Состояние в растворах. Образование и свойства растворов коллоидных ПАВ. Строение мицелл коллоидных ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс как критерий практического применения ПАВ. Анионные, катионные и неионогенные ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), основные факторы, влияющие на

(ККМ). Методы определения ККМ. Явление солюбилизации. Моющее действие мыл и синтетических моющих средств. Экологические проблемы применения ПАВ.

Методические указания

Коллоидными ПАВ называют поверхностно-активные вещества, способные в растворах образовывать мицеллы, т. е. ассоциаты, состоящие из большого количества молекул ПАВ (от 20 до 100). Способностью к мицеллообразованию обладают ПАВ с длинной углеводородной цепью, включающей 10 – 20 атомов углерода. Концентрация ПАВ в растворе, при которой образуются устойчивые мицеллы, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

К коллоидным ПАВ относятся вещества, состоящие из асимметричных молекул с одной или несколькими гидрофильными группами и гидрофобным радикалом. В отличие от низкомолекулярных спиртов и жирных спиртов, которые истинно растворимы при низкой концентрации, а при высокой - образуют макрофазу, коллоидные ПАВ способны к обратимым переходам от истинного раствора к золю и гелю при изменении концентрации, температуры, pH, добавлении электролита. Помимо способности снижать поверхностное натяжение в разбавленных растворах, коллоидные ПАВ обладают двумя существенными способностями: способностью к образованию мицелл и к солюбилизации нерастворимых в воде веществ, т. е. к включению в ядро мицеллы нерастворимых частиц. Критическая концентрация мицеллообразования – концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, при которой образуются устойчивые мицеллы.

Растворы коллоидных ПАВ обладают комплексом уникальных поверхностных и объемных свойств: способностью смачивать и очищать поверхность, растворять загрязнения, обеспечивать устойчивость эмульсиям и пенам, ускорять пенообразование, удерживать частицы загрязнения на пузырьках и др. Действуют коллоидные ПАВ в небольших количествах, составляющих порой сотые доли процента. Добавки ПАВ сообщают пищевым массам необходимые технологические свойства, улучшают товарный вид и увеличивают сроки хранения.

Вопросы для самопроверки

1. Какие ПАВ называются коллоидными?
2. Что называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)?
3. Как устроена молекула коллоидного ПАВ?
4. На какие группы и по какому признаку разделяют поверхностно-активные вещества?

5. Чем объясняются особенности в поведении растворов коллоидных ПАВ?

6. Как зависит поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ от концентрации?

7. Какую величину позволяет рассчитать уравнение Шишковского?

8. Какие процессы лежат в основе моющего действия?

2.9 Высокомолекулярные соединения и их растворы

Высокомолекулярные соединения (ВМС), особенности строения их молекул. Гибкость молекул. Эластичность и пластичность полимеров. Природные и синтетические ВМС. Вулканизация. Агрегатное состояние. Молекулярная масса и фракционный состав полимеров.

Взаимодействие ВМС с растворителем, термодинамика процессов набухания и растворения. Степень набухания ВМС и кинетика процесса набухания. Давление и теплота набухания. Контракция. Факторы набухания. Свободная и связанная вода в биополимерах. Процессы набухания в технологии продуктов питания.

Растворы высокомолекулярных соединений. Общая характеристика растворов ВМС. Сольватация молекул. Электрические, молекулярно-кинетические и оптические свойства растворов ВМС. Сопоставление свойств золь и аналогичных по молекулярно-кинетическим свойствам разбавленных растворов ВМС. Осмотическое давление растворов ВМС.

Нарушение устойчивости растворов ВМС. Высаливание. Факторы, влияющие на процесс высаливания. Лиотропные ряды катионов и анионов. Применение высаливания для препаративного разделения природных ВМС. Процессы высаливания в пищевой технологии. Ассоциация молекул в растворах полимеров. Застудневание. Хрупкие и эластичные гели. Факторы, влияющие на процесс гелеобразования. Тиксотропия. Синерезис. Биологическое значение синерезиса. Явление коацервации. Роль комплексов коацервации в биологических процессах. Процессы структурообразования и синерезиса в технологии продуктов питания.

Защитное действие растворов ВМС. Механизм защитного действия; факторы, влияющие на степень защиты гидрофобных золь. Биологическое и технологическое значение коллоидной защиты.

Физико-химические свойства белков. Белки как амфолиты; свойства белков в изоэлектрическом состоянии. Водоудерживающая способность белков и влияние на нее различных факторов. Структура и свойства биомембран. Биологическое и технологическое значение мембранных потенциалов.

Методические указания

ВМС называют соединения с большой относительной молекулярной массой (обычно 10^4 – 10^6).

Полимеры – ВМС, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых группировок, связанных между собой химическими связями. Также к полимерам довольно часто относят ВМС, цепи которых состоят из различных нерегулярно повторяющихся групп. К ним принадлежат биополимеры, сополимеры (молекул которых состоят из двух или более различных структурных звеньев), блок-сополимеры (линейные сополимеры, макромолекула которого состоит из регулярно или статистически чередующихся гомополимерных блоков, различающихся по составу или строению) и другие подобные соединения, то есть химические соединения с высокой молекулярной массой.

Эластомеры – вид ВМС, обладающих высокоэластичными свойствами в широком интервале температур, охватывающем практически всю область их эксплуатации.

Помимо синтетических (полиэтилен, фторопласты и др.) ВМС могут быть природными. К природным относятся важнейшие вещества растительного и животного происхождения: белки, полисахариды (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), натуральный каучук и др. Это подчеркивает важность знаний свойств ВМС для специалистов пищевой промышленности.

Важным свойством полимеров является их способность к набуханию при контакте с растворителями. Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением массы и объёма полимера.

Явление набухания обусловлено сильным различием подвижностей молекул растворителя и ВМС: малые молекулы растворителя быстро проникают в полимер, раздвигая цепи. Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (например, белки в воде), неполярные – в неполярных (каучук в бензоле). Процессы набухания и растворения идут самопроизвольно, т. е. при $P, T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где H – энтальпия, T – абсолютная температура, S – энтропия.

На первой стадии энтропия практически не меняется или незначительно уменьшается за счёт контракции (сжатия - уменьшения объёма системы: полимер и растворитель), т. е. $\Delta S_I \approx 0$. Поэтому снижение энергии Гиббса в самопроизвольном процессе происходит за счет уменьшения энтальпии: $\Delta H_I < 0$, следовательно, происходит выделение теплоты. Таким образом, на стадии сольватации преобладает энтальпийный фактор.

На второй стадии выделение теплоты уменьшается, но возрастает энтропия системы $\Delta S_{II} > 0$, так как разрыхление сетки полимера увеличивает число возможных конформаций. Таким образом, энергия Гиббса системы снижается

за счет увеличения энтропии: $\Delta G_{II} = -T\Delta S_{II} < 0$. Следовательно, вторая стадия набухания обусловлена энтропийным фактором.

ВМС при ограниченном набухании способны образовывать студни, которые обладают свойствами жидкости и твердого тела. Студень представляет собой пространственную сетку из макромолекул ВМС, заполненную молекулами растворителя. Примером могут служить такие системы как набухший в органическом растворителе каучук или застывший при охлаждении раствор желатина.

В студнях содержится большое количество воды, поэтому они проявляют некоторые свойства жидкостей: низкомолекулярные вещества, высокодисперсные золи, растворы ВМС с небольшими молекулами способны диффундировать в студни.

Структурно-механические свойства студней зависят от прочности каркаса, образованного макромолекулами. Если в студне каркас образован за счет прочных химических связей или водородными связями, то при механическом воздействии на такие студни структура разрушается, и такие студни не восстанавливают свою структуру. Однако, если связи между макромолекулами слабые, имеют малую прочность, то после механического воздействия (при этом, в частности происходит уменьшение вязкости) структура студня восстанавливается. Такие студни являются тиксотропно-обратимыми. Тиксотропными свойствами обладают студни желатина и агар-агара, кефир, маргарин, тесто.

Жидкость, заполняющую сетку студня, можно разделить на свободную, которая механически включена в каркас студня и не входит в сольватную оболочку (в частности, гидратную), и связанную. Например, количество связанной воды в студне зависит от степени гидрофильности макромолекулы: чем больше количество гидрофильных групп, тем больше связанной воды в студне.

Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания и т. д. Связанная вода студней играет большую роль в природе: ее присутствие в почве, растениях, во всех живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды у младенцев составляет примерно 70 %, а у пожилых людей – до 40 %, что обуславливает появление морщин, дряхлость кожи.

При старении студней происходит – самопроизвольное уменьшение объема студней или гелей, сопровождающееся отделением жидкости – дисперсионной среды. Это явление называется синерезисом. Примеры синерезиса – отделение сыворотки при свертывании крови, при скисании молока и т.д. В человеческом организме синерезис идет достаточно медленно и скорость его индивидуальна. Следует отметить, что при синерезисе вначале выделяется свободная вода, а затем, частично, связанная.

Структурно-механические свойства студней зависят от прочности каркаса, образованного макромолекулами. Если в студне каркас образован за счёт

прочных химических связей или водородными связями, то при механическом воздействии на такие студни структура разрушается и такие студни не восстанавливают свою структуру. Однако, если связи между макромолекулами слабые, имеют малую прочность, то после механического воздействия структура студня восстанавливается. Такие студни являются тиксотропно-обратимыми.

Для студней амфотерных белков наибольший синерезис осуществляется в изоэлектрической точке. С отклонением рН среды в ту или другую сторону от изоэлектрической точки синерезис уменьшается, так как фрагменты макромолекулы приобретают одноименный заряд, что приводит к взаимному отталкиванию цепочек макромолекул друг от друга. Это в свою очередь вызывает увеличение объема студня, а, следовательно, и уменьшение синерезиса. Влияние низкомолекулярных электролитов на синерезис различно, но, как правило, электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерезис.

Упругие и эластичные свойства студней проявляются при работе мышц человека. Мышцы состоят из волокон ткани, которые образуют студни. Под влиянием нервных импульсов и вследствие эластичности эти своеобразные студни способны сокращаться, совершать работу и обеспечивать двигательные процессы организма человека.

Растворение ВМС обусловлено, главным образом, ростом энтропии. Для растворов ВМС, которые относятся к лиофильным термодинамически устойчивым системам, характерны признаки коллоидных растворов и специфические, свойственные только им. Растворы ВМС могут переходить в золь при замене растворителя, для них характерно броуновское движение, диффузия, осмос и рассеяние света.

Полимеры, макромолекулы которых имеют симметрическую форму, могут переходить в раствор, предварительно не набухая. Например, гемоглобин, печеночный крахмал – гликоген при растворении почти не набухают, а растворы этих веществ не обладают высокой вязкостью даже при сравнительно больших концентрациях.

При встряхивании или перемешивании концентрированных растворов ВМС механически разрушаются непрочные внутренние структуры, что, в частности, приводит к уменьшению вязкости. Это свойство концентрированных растворов ВМС обратимо и называется тиксотропией.

При нарушении устойчивости растворов ВМС возможно его разделение на две фазы – новой жидкой фазы, обогащенной полимером, и оставшегося раствора, обедненного ВМС. Этот процесс называется коацервацией. Процессу коацервации способствует высокая концентрация вещества в растворе, низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов. Нарушение агрегативной устойчивости приводит к структурообразованию, т. е. к застудневанию.

Под влиянием электролитов происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Для разрушения раствора ВМС требуется большая концентрация электролита.

Введение в коллоидные растворы полимеров значительно повышает их устойчивость. Такое явление называется коллоидной защитой. Защитным действием обладают белки, углеводы, пектины, а для систем с неводной средой – каучук. Защищенные золи более устойчивы к действию электролитов.

Белки – это специфические ВМС, являются полиэлектролитами, несущими группы молекул, которые способны к ионизации в растворе. В связи с этим белки могут образовывать двойной электрический слой и обладать способностью к электрофорезу.

Вопросы для самопроверки

1. По какому признаку относят вещества к высокомолекулярным соединениям?
2. Каковы особенности строения молекул высокомолекулярных соединений?
3. Что называется набуханием ВМС? Термодинамика процесса набухания.
4. Охарактеризуйте ограниченное и неограниченное набухание.
5. Назовите факторы, влияющие на характер набухания ВМС.
6. Как влияет температура на набухание полимеров?
7. Свободная и связанная вода в биополимерах.
8. В чем сущность явления синерезиса?
9. Что называется тиксотропией?
10. Нарушение устойчивости растворов ВМС.
11. Что называется изоэлектрическим состоянием и изоэлектрической точкой белка?
12. Какие вещества называются полиэлектролитами?
13. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной средах?
14. Почему набухание желатина зависит от pH?

2.10 Реологические свойства высокодисперсных систем

Вязкость истинных (уравнения Ньютона и Пуазейля), и коллоидных растворов. Уравнение Эйнштейна для вязкости зольей. Вязкость растворов ВМС. Структурная вязкость (свободно-дисперсных и связно-дисперсных систем) и влияние на нее различных факторов. Методы определения вязкости. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы ВМС на основе соотношения Марка–Куна–Хаувинка.

Структурообразование в дисперсных системах. Физико-химические свойства коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных структур по П. А. Ребиндеру. Реологические кривые. Предельное напряжение сдвига. Уравнение Шведова–Бингама.

Методические указания

Реология (греч. rheo-течь) – наука о деформациях и течении материальных тел под действием внешних напряжений. Структурно-механические свойства – вязкость, пластичность, упругость, обнаруживаемые обычно в условиях течения и деформации дисперсных систем, называют реологическими. При ознакомлении с такими свойствами дисперсных систем и растворов ВМС полезно вспомнить из курса физики закон вязкости Ньютона, закон Стокса и методы измерения вязкости.

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидких, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению – перемещению одного слоя тела относительно другого под действием внешних сил. Внутреннее трение возникает в жидкости вследствие взаимодействия молекул.

По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы:

1) бесструктурные системы (ньютоновские), частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи);

2) структурированные системы (неньютоновские) – содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии). Системы первой группы подчиняются законам Ньютона и Пуазейля соответственно:

$$F = \eta \frac{du}{dx} S$$

где F – сила внутреннего трения; S – площадь поверхности соприкасающихся слоев; du/dx – градиент скорости движения между слоями жидкости; η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом динамической вязкости (или вязкостью) и

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8l\eta},$$

где r и l – радиус и длина капилляра, через который протекает жидкость; ΔP – разность давлений на концах капилляра (если жидкость протекает через капилляр под действием собственной веса, то $\Delta P = \rho gh$, где ρ – плотность раствора; h – средняя высота столба жидкости; g – ускорение свободного падения); V – объем вытекающей жидкости; τ – время вытекания.

Структурированные системы не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем, чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о кажущейся, или эффективной вязкости, так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. Аномальное вязкое течение жидких систем второй группы обусловлено возникновением в их объеме внутренних структур.

Структурная вязкость – это дополнительная вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних надмолекулярных пространственных структур – сеток, нитей, крупных капель эмульсий. Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается локализованной (включенной) в петлях структур. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например: у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга.

Наиболее широкое распространение для определения молярной массы полимеров получило соотношение Марка–Куна–Хаувинка (модифицированное уравнение Штаудингера):

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где K и α – постоянные для данного гомологического ряда и растворителя соответственно; $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Для понимания причин аномальной (структурной) вязкости необходимо знать влияние на ее возникновение температуры, времени, объемной концентрации дисперсной фазы, а также и механических воздействий.

При ознакомлении с реологическими кривыми для аномально вязких жидкостей надо усвоить понятие предельного напряжения сдвига и уравнение Бингама–Шведова:

$$P = \theta + \eta'(du/dx),$$

где P – напряжение сдвига, поддерживающее течение сдвига; θ – предел текучести – напряжение сдвига необходимое для разрушения структуры; η' – вязкость полностью разрушенной структуры – пластическая вязкость; du/dx – градиент скорости движения между слоями.

Среди связнодисперсных систем по Ребиндеру, в зависимости от природы действующих сил, различают два основных типа структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные.

Коагуляционный тип структуры образуется за счет сцепления частиц ван-дер-ваальсовыми силами. Системы с такой структурой обладают вязкостью и пластичностью, а при действии нагрузки способны к обратимому разрушению, то есть могут восстанавливаться во времени. В рамках теории ДЛФО такие структуры отвечают безбарьерной коагуляции (на дальних расстояниях) и поэтому обратимы. В местах контактов между частицами в структуре имеется тонкая прослойка дисперсионной среды. Наличие этой прослойки придает эластичность структуре, однако снижает ее прочность. Под действием значительной механической нагрузки такую структуру можно разрушить.

Конденсационно-кристаллизационный тип структур, образуется за счет не только ван-дер-ваальсовских сил, но и за счет ближнедействующих валентных сил – химических связей. Поэтому связи в местах контакта получаются более прочными, а под действием механической нагрузки они необратимо разрушаются. Для таких систем характерны упруго-хрупкие свойства. По теории ДЛФО образование этих структур происходит с преодолением потенциального барьера отталкивания частиц ΔU (на ближних расстояниях) и носит необратимый характер. Примерами дисперсных систем такого типа являются: цемент, гипс, глина, известь, стройматериалы.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется реологией?
2. Что понимается под вязкостью жидкости?
3. В каких единицах измеряется коэффициентом динамической вязкости?
4. Какие факторы влияют на вязкость растворов ВМС?
5. Какие жидкости подчиняются законам Ньютона и Пуазейля?
6. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободно-дисперсные и связнодисперсные?
7. При каких условиях возможно образование коагуляционной структуры?
8. В чем проявляются аномалии вязкости растворов ВМС и каковы их причины?
9. При каком напряжении сдвига течет структурированная жидкость по Шведову–Бингаму?
10. Почему вязкость раствора желатина зависит от pH? Представьте графическую зависимость.

Литература к разделу «Коллоидная химия»

1. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В. В. Белик, К. И. Киенская. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2007. – 287 с.
2. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия: учебник / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова; под ред. К. И. Евстратовой. – Москва: Высшая школа, 1990. – 486 с.
3. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 1995. – 336 с.
4. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С. В. Горбунцова, Э. А. Мулюрова, Е. С. Оробейко. – Москва: Альфа-М, 2006. – 269 с.

2 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

2.1 Выбор варианта и оформление и контрольных работ

При оформлении контрольных работ следует соблюдать следующие правила:

1. Работа выполняется в школьной тетради.
2. Титульный лист контрольной работы оформляется по образцу (см. ниже).
3. Контрольная работа должна быть оформлена аккуратно, четким почерком, без помарок. Для замечаний рецензента в тетради на каждой пронумерованной странице надо оставлять широкие поля.
4. Номера вопросов и задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в контрольной работе.
5. Условия задач и вопросы записываются полностью без сокращений.
6. Студент сдает контрольную работу на кафедру химии университета на рецензию.
7. На контрольную работу преподаватель дает краткую рецензию с указанием недочетов и обнаруженных ошибок, если они имеются. Если контрольная работа не зачтена, необходимо выполнить работу над ошибками в той же тетради. Исправления следует выполнять в конце тетради. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не считается.
8. Контрольная работа должна быть выполнена и допущена к защите до начала лабораторно-экзаменационной сессии. Защита контрольной работы про-

изводится в часы консультаций преподавателя Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируются.

9. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили лабораторные работы; выполнили и защитили контрольные работы.

10. Студент выполняет один вариант в каждом задании. Номер варианта каждого задания выбирается по двум последним цифрам шифра, приведенного в студенческом билете и в зачетной книжке, и числу вариантов данного задания. При этом возможны следующие случаи: 1) число, задаваемое последними цифрами шифра, меньше или равно числу вариантов задания; например, последние цифры шифра 28, следовательно, необходимо выполнить 28-й вариант 1-го задания; 2) число, задаваемое последними цифрами шифра, больше числа вариантов; например, последние цифры 85, необходимо выполнить задание, номер варианта которого равен остатку от деления этого числа на число вариантов задания, т.е. в первом задании делим 85 на 35 и получаем в остатке 15, следовательно, необходимо выполнить 15-й вариант; если числа делятся без остатка, то выполняется последний вариант.

11. Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание), ученая степень

_____ Фамилия И.О.
« ___ » _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена
должность (звание), уче-
ная степень
_____ Фамилия И.О.

« ___ » _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине
Физическая и коллоидная химия

Шифр студента _____
Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
« ___ » _____ 202__ г.

Калининград – 20__

2.2 Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить радиус молекулы метилового спирта по величине молярной рефракции, рассчитанной на основании экспериментальных данных: показатель преломления $n=1,3286$ при $T=293$ К, плотность $\rho=791,5$ кг/м³. Определить молярную рефракцию по правилу аддитивности. Молярная масса метилового спирта равна 32 г/моль.

Решение. По уравнению

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

вычисляем молярную рефракцию

$$R = \frac{1,3286^2 - 1}{1,3286^2 + 2} \cdot \frac{32}{791,5} = 8,22 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Радиус молекулы равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi N_A}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,22 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}} = 1,48 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ – постоянная Авогадро.

При расчете рефракции по правилу аддитивности рефракции атомов, групп, связей и циклов воспользуемся таблицей атомных рефракций [3].

$$R = R_C + 4R_H + R_O; R = (2,591 + 4 \cdot 1,028 + 1,525) \cdot 10^{-3} = 8,228 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Задача 2. Определить ΔH^0 при $T = 350$ К для реакции



Решение. При приближенном расчете зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H_{350}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T_2 - T_1).$$

ΔH_{298}^0 определяется на основании стандартных теплот образования соединений по уравнению

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i H_{298}^0(\text{прод}) - \sum n_j H_{298}^0(\text{исх}).$$

Необходимые данные берем из справочника [3] или приложения. В результате имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (\Delta H_{298}^0(H_2O) + \Delta H_{298}^0(CH_3COOH)) - (\Delta H_{298}^0(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_{298}^0(CH_4)) = \\ &= (-241,8 - 216,4) - (-393,5 - 2 \cdot 74,9) = 84,75 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Для нахождения ΔC_p^0 используются значения теплоемкости веществ из справочника [3]

$$\Delta C_{298}^0 = (C_{H_2O}^0 + C_{CH_3COOH}^0) - (C_{CO_2}^0 + 2C_{CH_4}^0) = (33,6 + 74,9) - (37,1 + 2 \cdot 235,8) = -0,2 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H_{350}^0 = 84,75 \cdot 10^3 + (-0,2) \cdot (350 - 298) = 84,74 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Задача 3. Вычислить изменение энтропии ΔS° для 2 кг бензола при повышении температуры от 280 до 340 К. $P = \text{const}$.

Решение.

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{2000}{78} 136 \ln \frac{340}{280} = 739,9 \text{ Дж} / \text{К}.$$

Задача 4. Вычислить работу и изменение энтропии при изотермическом расширении ($T = 350 \text{ К}$) от $V_1 = 2 \text{ м}^3$ до $V_2 = 3 \text{ м}^3$ смеси, состоящей из 1 кмоль CO_2 и 56 кг CO .

Решение. Вычислим работу

$$A = -n \int_{V_1}^{V_2} RT d \ln V = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Общее количества вещества в системе равно

$$n = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = 1 \cdot 10^3 + \frac{56 \cdot 10^3}{28} = 3 \cdot 10^3 \text{ моль}.$$

$$A = 3 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 350 \cdot \ln \frac{3}{2} = 3,539 \cdot 10^6 \text{ Дж}; \text{ при } T = \text{const},$$

$$Q = A \text{ и } \Delta S = Q/T = A/T = 3,539 \cdot 10^6 / 350 = 10,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 5. Рассчитать константу равновесия K_p для реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH} (\text{г})$ при стандартных условиях.

Решение. Из уравнения изотермы химической реакции (уравнение Вант-Гоффа) при стандартных условиях $\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_p$ следует:

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ_{298},$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{HCOOH}} - \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -422,8 + 393,5 = -29,3 \text{ кДж} / \text{моль},$$

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{\text{HCOOH}} - (S^\circ_{\text{CO}_2} + S^\circ_{\text{H}_2}) = 129,0 - (213 + 130,6) = 215,2 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -29,3 \cdot 10^3 + 298 \cdot 215,2 = 34829 \text{ Дж} / \text{моль},$$

$$\ln K_p = \Delta G^\circ_{298} / (R \cdot T) = 34829 / (8,31 \cdot 298) = 14,06.$$

Тогда $K_p = 7,83 \cdot 10^{-7}$.

Задача 6. При $T=823 \text{ К}$ и нормальном давлении из 1 моль CO и 1 моль Cl_2 к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль COCl_2 . Вычислить K_c и K_p реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$.

Решение. Равновесные концентрации: $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 1 - 0,2 = 0,8 \text{ моль}$. В выражение константы равновесия подставляем значения равновесных концентраций:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] [\text{Cl}_2]} = \frac{0,2}{0,8 \cdot 0,8} = 0,312 \text{ моль}^{-1}; \Delta n = -1,$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,312 \cdot (8,31 \cdot 823)^{-1} = 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-2}.$$

Задача 7. Коэффициент распределения йодоформа CHI_3 между этиловым спиртом и водой равен 130. Сколько спирта надо добавить к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водного раствора йодоформа, чтобы извлечь из него 25,0 % CHI_3 .

Решение. При однократном экстрагировании

$$m_1 = m_0 \frac{K \cdot V_1}{KV_1 + V_2}; \quad mg_0 = 100; \quad m_1 = 100 - 25 = 75;$$

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}.$$

После подстановки значений имеем

$$\frac{75}{100} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 130}{10^{-3} \cdot 130 + V_2}.$$

Откуда $V_2 = 0,043 \text{ м}^3$.

Задача 8. Вычислить изменение ΔG для 1 моль NH_3 в процессе изобарического нагревания ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) от $T_1 = 298$ до $T_2 = 400 \text{ К}$.

Решение.

1) Энтропия не зависит от температуры:

$$\Delta G^\circ = - \int_{T_1}^{T_2} S^\circ dT = \left| S^\circ(T) = \text{const} \right| = S^\circ(\text{NH}_3)(T_2 - T_1),$$

$$\Delta G^\circ = -192,50(400 - 298) = -19635 \text{ Дж/моль}.$$

2) Энтропия зависит от температуры:

$$\Delta G^\circ = - \int_{T_1}^T S^\circ dT = \left| S^\circ(T) = \int_{T_1}^T \frac{C_p^\circ dT}{T} + S_{T_1}^\circ \right| = (C_p^\circ - S_{T_1}^\circ)(T_2 - T_1) - C_p^\circ T \ln \frac{T}{T_1},$$

$$\Delta G^\circ = (35,16 - 192,66) \cdot (400 - 298) - 35,16 \cdot 400 \cdot (\ln 400 - \ln 298) = -20205 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 9. Константа скорости реакции первого порядка равна $0,005 \text{ мин}^{-1}$. Вычислить, сколько процентов вещества прореагирует за 5 ч?

Решение. Обозначив через C_0 начальную концентрацию вещества, а через x – долю прореагировавшего вещества, получим, что $C = C_0(1-x)$, время $\tau = 5 \cdot 60 = 300 \text{ мин}$. Подставив эти величины в кинетическое уравнение реакции первого порядка $k = 1/\tau \ln(C_0/C)$, получим $0,005 = 1/300 \ln(C_0/C_0(1-x))$; $x = 77,61 \%$.

Задача 10. Константы скорости некоторой реакции при температурах 273 и 373 К соответственно равны 0,98 и $5,04 \text{ мин}^{-1}$. Вычислить энергию активации этой реакции.

Решение. Из уравнения Аррениуса

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

вычисляем энергию активации реакции E:

$$E = \frac{8,31 \cdot 273 \cdot 373 \cdot \ln(5,04 / 0,98)}{373 - 273} = 13864 \text{ Дж / моль} = 13,864 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 11. Определите константу Михаэлиса для аспартазы по данным таблицы 3.

Таблица 3

s, моль/л	0,025	0,0286	0,033	0,040	0,050	0,066
v, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	0,287	0,305	0,326	0,348	0,375	0,405
1/s, л/моль	40	35	30	25	20	15
1/v, л·мин·моль ⁻¹	3,48	3,276	3,074	2,87	2,66	2,469

Решение. Запишем уравнение кинетики Михаэлиса

$$V = \frac{V_{\max} S}{K_M + S},$$

где V – скорость реакции; V_{max} – максимальная скорость реакции; [S] – концентрация субстрата; K_M – константа Михаэлиса.

Преобразуем уравнение Михаэлиса к следующему виду:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_M}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{S}.$$

Две переменные V и [S] теперь удобно разделены. Построим график в координатах 1/V - 1/[S] (рисунок 1).

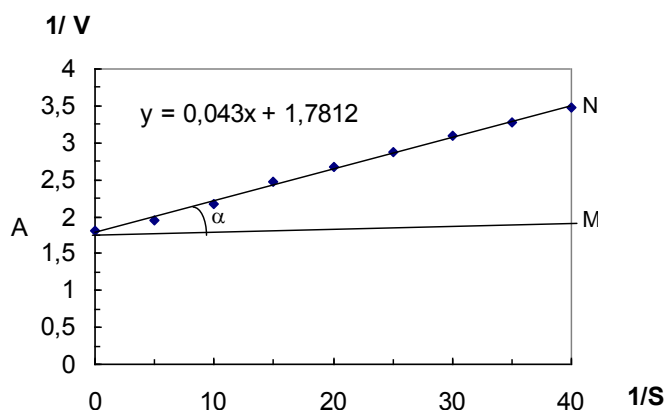


Рисунок 1 – Зависимость 1/v от 1/[S] для реакции, катализируемой аспартазой

Из последнего уравнения следует, что величина K_M/V_{\max} равна тангенсу угла наклона прямой линии AN, т. е. $K_M/V_{\max} = MN/AM = (3,48-2,4689)/(40-15) = 0,040$. Величина $1/V_{\max}$ равна отрезку OA, отсекаемому на оси $1/v$, при $1/S = 0$. Исходя из этого, вычислим константу Михаэлиса:

$$K_M = 0,040 V_{\max} = 0,040/OA = 0,040/1,852 = 0,022.$$

На рисунке 1 представлено аналитическое уравнение прямой (задаваемое компьютерной программой), из которого непосредственно следует, что $K_M/V_{\max} = 0,043$ и $1/V_{\max} = 1,7812$.

Константа Михаэлиса в определенной мере характеризует сродство фермента к субстрату: чем ниже K_M , тем выше сродство. Из уравнения Михаэлиса следует, что K_M численно равна значению концентрации субстрата, при которой достигается значение скорости, равное половине от V_{\max} .

Задача 12. Вычислите эквивалентную электропроводность 0,906 М раствора бромида калия и коэффициент электропроводности (кажущуюся степень диссоциации), если удельная электропроводность равна $10,464 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Эквивалентная (λ) и удельная (χ) электропроводности связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C},$$

где C – эквивалентная концентрация раствора.

Переведем эквивалентную электропроводность и концентрацию в единицы системы СИ: $C = 0,906 \text{ моль/л} = 0,906 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$. Рассчитаем молярную электропроводность:

$$\lambda = \frac{10,4640}{0,906 \cdot 10^3} = 115,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Коэффициент электропроводности сильного электролита равен

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

где $\lambda_{\infty} = \lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Br^-}^{\circ} = 73,5 \cdot 10^{-4} + 78,4 \cdot 10^{-4} = 151,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ – электропроводность KBr при бесконечном разбавлении.

$$f = \frac{115,5 \cdot 10^{-4}}{151,9 \cdot 10^{-4}} = 0,76.$$

Задача 13. Вычислите удельную электропроводность 0,001 М раствора гидроксида аммония, а также степень диссоциации и константу диссоциации, если эквивалентная электропроводность равна $28,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение. Рассчитаем эквивалентную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{C},$$

где C – молярная концентрация раствора.

Переведем эквивалентную электропроводность и концентрацию в единицы системы СИ: $\lambda = 28,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 28,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $C = 0,001 \text{ моль/л} = 1,0 \text{ моль/м}^3$. Рассчитаем удельную электропроводность

$$\chi = \lambda \cdot C;$$

$$\chi = 28,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 = 28,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Степень диссоциации слабого электролита равна

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

где $\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{NH}_4^+}^{\circ} + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ}$ – электропроводность при бесконечном разбавлении;

$$\alpha = \frac{28,0 \cdot 10^{-4}}{73,5 \cdot 10^{-4} + 198,3 \cdot 10^{-4}} = 0,103; \text{ или } \alpha = 10,3\%.$$

Вычислим константу диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, K = \frac{0,103^2 \cdot 0,001}{1 - 0,103} = 1,18 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 14. В растворе NH_4Cl число переноса аниона Cl^- (t_-) равно 0,49.

Вычислите подвижность и абсолютную скорость катиона, если эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна $14,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение. Из определения чисел переноса следует:

$$\lambda = t_+ \lambda^{\circ} = (1 - t_-) \lambda^{\circ},$$

$$\lambda_+ = (1 - 0,491) 14,9 = 7,6 \text{ м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Тогда абсолютная скорость будет равна

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{F} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{96500} = 7,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1},$$

где $F = 96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея.

Задача 15. Э.д.с. цепи $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} || \text{H}^+$, хингидрон | Pt, измеренная при $T = 298 \text{ К}$, равна 0,175 В. Вычислить pH раствора и активность ионов H^+ . $\varphi^{\circ}_{\text{хинг}} = 0,69 \text{ В}$; $\varphi^{\circ}_{\text{хлорсер.}} = 0,224 \text{ В}$.

Решение. Э.д.с. цепи определяется как разность потенциалов электродов:

$$E = \varphi_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{хлорсер.}} = \varphi^{\circ}_{\text{хинг}} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{хлорсер.}}$$

Учитывая, что

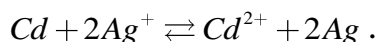
$$\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298}{96500} = 0,059 \text{ и } pH = -\lg a_{\text{H}^+},$$

вычислим значение водородного показателя и активность ионов водорода:

$$pH = \frac{\varphi_{\text{цинк}}^{\circ} - \varphi_{\text{хлорсер}}^{\circ} - E}{0,059} = \frac{0,699 - 0,284 - 0,175}{0,059} = 4,07; a_{H^+} = 10^{-4,07} = 8,51 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Задача 17. Написать уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе и константу равновесия. Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электродов соответственно равны: $\varphi_{Ag^+/Ag}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$; $\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^{\circ} = -0,402 \text{ В}$.

Решение. В гальваническом элементе будет протекать следующая реакция:



Стандартная э.д.с. цепи равна разности стандартных потенциалов электродов:

$$E^{\circ} = \varphi_{Ag^+/Ag}^{\circ} - \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^{\circ} = 0,79 - (-0,402) = 1,201 \text{ В.}$$

При работе гальванического элемента в условиях обратимости э.д.с. связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -nFE.$$

При стандартных условиях

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ},$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 1,201 = -231793 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для данного гальванического элемента

$$E = \frac{RT}{2F} (\ln K_a - \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Ag}^2}).$$

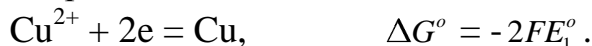
В состоянии равновесия при стандартных условиях $E^{\circ} = RT / (2F \ln K_a)$, откуда имеем

$$\ln K_a = 2FE^{\circ} / (RT) = 2 \cdot 96500 \cdot 1,201 / (8,31 \cdot 298) = 93,48 \text{ и } K_a = 3,8 \cdot 10^{48}.$$

Большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что в рассматриваемой реакции равновесие практически смещено в сторону восстановления серебра.

Задача 18. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода $Cu^{2+} | Cu^+$ для электродов $Cu^{2+} | Cu$ и $Cu^+ | Cu$.

Решение. Для электродов имеем:



Вычитая из первого уравнения второе, получаем



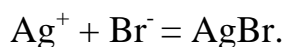
Так как

$$\Delta G_3^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} - \Delta G_2^{\circ},$$

то

$$E_3^{\circ} = 2 E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = +0,153 \text{ В.}$$

Задача 19. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Рассчитайте стандартную е.д.с. элемента при 25 °С, ΔG° и константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

Решение. Схема гальванического элемента



Правый электрод: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}, \quad \varphi^{\circ} = 0,799 \text{ В.}$

Левый электрод: $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-, \quad \varphi^{\circ} = 0,073 \text{ В.}$

Общая реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}, \quad E^{\circ} = 0,726 \text{ В.}$

$$\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ} = -96486 \cdot 0,726 = -70050 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70050}{8,31 \cdot 298}\right) = 1,87 \cdot 10^{12}.$$

$$\frac{1}{K} = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-) = m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Br}^-) \cdot (\gamma_{\pm})^2 = m^2 \cdot (\gamma_{\pm})^2.$$

Отсюда, полагая $\gamma_{\pm} = 1$, получаем $m = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Задача 20. По уравнению Шишковского ($a = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; $b = 21,5 \text{ л/моль}$) рассчитайте поверхностное натяжение водного раствора пропионовой кислоты при температуре 15 °С для следующих концентраций (моль/л): 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,2. Постройте график зависимости $\sigma = f(C)$. По уравнению Ленгмюра построьте график зависимости $\Gamma = f(C)$. Определите предельную адсорбцию, длину молекулы кислоты и площадь, занимаемую молекулой.

Решение. Используя уравнение Шишковского $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC)$, рассчитаем величину поверхностного натяжения раствора пропионовой кислоты ($\sigma_0 = 73,49 \text{ Н/м}$ - поверхностное натяжение воды при 15 °С). Результаты представим в таблицу 4

Таблица 4

C 10 ² , моль/л	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	68,98	65,67	63,05	60,88	59,03	57,42	55,99	54,70	53,54	52,47

По данным таблицы 4 построим график, представленный на рисунке 2.

После дифференцирования уравнения Шишковского получаем

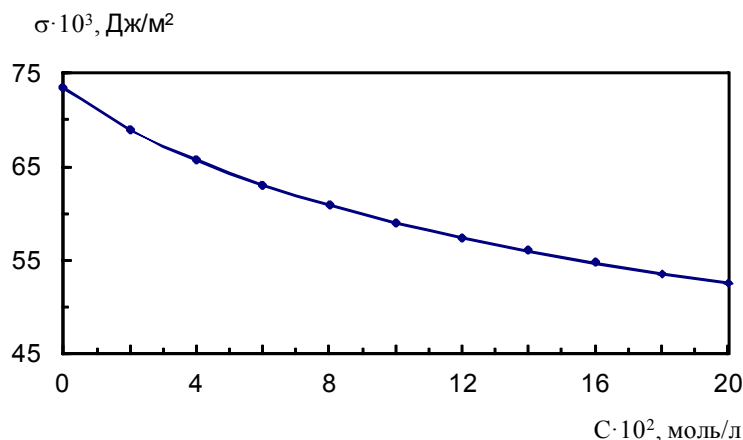


Рисунок 2 - Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации пропионовой кислоты

$$\frac{d\sigma}{dc} = \frac{ab}{1+bc}$$

Подстановка производной в уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{dC}{dC}$$

приводит к выражению

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bC}{1+bC}$$

При сопоставлении последнего уравнения с уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1+kC}$$

видим, что $k = b = 21,5$ л/моль и

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{12,6 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 288} = 5,26 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$$

$$S_{\text{мол}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{5,26 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,16 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2,$$

$$\delta = \frac{M}{\rho} \Gamma_{\infty} = \frac{74 \cdot 10^{-3} \cdot 5,26 \cdot 10^{-6}}{0,992 \cdot 10^3} = 3,92 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Используя уравнение Ленгмюра, рассчитаем величину адсорбции пропионовой кислоты на границе раствор-воздух. Результаты расчета представим в таблицу 5.

Таблица 5

C · 10 ² , моль/л	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Γ · 10 ⁶ , моль/м ²	1,3	2,0	2,44	2,74	2,96	3,12	3,25	3,35	3,44	3,51

По данным таблицы построим график, представленный на рисунке 3.

Задача 21. При электрофорезе за $\tau = 10$ мин частица золя перемещается на расстояние $S = 10$ мм. Известно, что расстояние между электродами $l = 20$ см; разность потенциалов $E = 300$ В; диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$; вязкость среды $\eta = 0,01$ П. Вычислите электрокинетический потенциал ξ (дзета-потенциал).

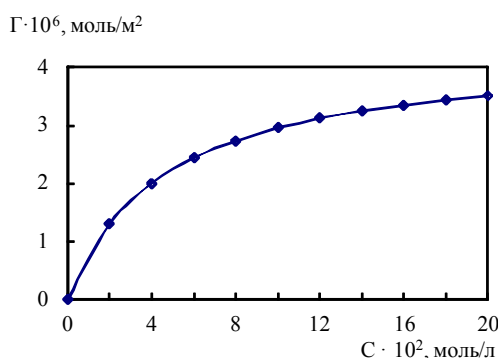


Рисунок 3 - Зависимость адсорбции пропионовой кислоты от ее концентрации в растворе

Решение. Запишем уравнение для электрокинетического потенциала

$$\xi = \frac{\eta u l}{\varepsilon_0 \varepsilon E}$$

где u – скорость перемещения частицы в электрическом поле; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Переведем величину вязкости, расстояние между электродами, перемещение частицы золя и время в единицы системы СИ:

$\eta = 0,01 \text{ П} = 0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}$; $l = 20 \text{ см} = 0,2 \text{ м}$; $S = 12 \text{ мм} = 0,012 \text{ м}$; $\tau = 10 \text{ мин} = 600 \text{ с}$.

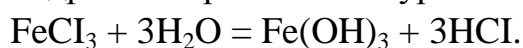
Вычислим скорость перемещения частицы и электрокинетический потенциал

$$u = \frac{S}{\tau} = \frac{0,012}{600} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ в/с};$$

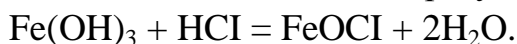
$$\xi = \frac{\eta u l}{\varepsilon_0 \varepsilon E} = \frac{0,001 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 300} = 0,0185 \text{ В}.$$

Задача 22. Напишите уравнение реакции и формулу мицеллы при получении коллоидной системы путем гидролиза хлорида железа (III).

Решение. Реакция гидролиза протекает по уравнению



Ионным стабилизатором здесь является FeOCl , образующаяся по уравнению



Молекула стабилизатора диссоциирует по уравнению



Таким образом, ядро коллоидной мицеллы гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ состоит из большого числа молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Потенциалопределяющим ионом является FeO^+ , способный достраивать кристаллическую решетку ядра. Исходя из этого, мицеллярная формула золя гидроксида железа (III) может быть изображена следующим образом



3 ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

3.1 Строение вещества

3.1.1 Рефракция

Задание 1. По значениям коэффициента преломления и плотности (таблица 6) вычислите молярную рефракцию указанного вещества и сопоставьте ее с величиной, рассчитанной по правилу аддитивности. Определите радиус молекулы.

Таблица 6

Задание	Вещество	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³
1	Аллиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	1,4091	843,9
2	Ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1,3591	730,5
3	Ацетонитрил $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$	1,3460	782,2
4	Бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,3996	808,6
5	Октан C_8H_{18}	1,3977	702,2
6	Этиловый эфир уксусной кислоты $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,3762	900,5
7	Пропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1,3854	803,5
8	Пентан C_5H_{12}	1,2577	626,2
9	Метиловый эфир муравьиной кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1,3420	974,2
10	о-ксилол C_8H_{10}	1,5054	880,2
11	Гексан C_6H_{14}	1,3751	659,5
12	Толуол C_7H_8	1,4969	867,0
13	Циклогексан C_6H_{12}	1,4263	778,6
14	Бензиловый спирт $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1,5404	1045,4
15	Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	1,3613	889,5
16	Фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	1,6105	1098,1
17	Хлороформ CHCl_3	1,4456	1489,0
18	Этиловый эфир муравьиной кислоты $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	1,3603	916,8

Задание	Вещество	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³
19	Уксусный альдегид C ₂ H ₄ O	1,3392	783,0
20	Гептан C ₇ H ₁₆	1,3876	683,6
21	Изопропиловый спирт C ₃ H ₈ O	1,3773	785,1
22	Изобутиловый спирт C ₄ H ₁₀ O	1,3958	802,7
23	Пиридин C ₅ H ₅ N	1,5100	982,5
24	Глицерин C ₃ H ₈ O ₃	1,4744	1259,4
25	Метиловый эфир уксусной кислоты C ₃ H ₆ O ₂	1,3593	933,8

3.1.2 Парахор

Задание 2. По величине поверхностного натяжения и плотности при температуре 293 К (таблица 7) вычислите парахор указанного вещества и сравните его с величиной, рассчитанной по правилу аддитивности.

Таблица 7

Вариант	Вещество	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	Плотность, кг/м ³
1	Бензол C ₆ H ₆	28,88	879,0
2	Муравьиная кислота HCOOH	37,58	1220,0
3	Аллиловый спирт C ₃ H ₇ O	25,68	849,5
4	Диэтиловый эфир C ₄ H ₁₀ O	17,00	713,6
5	Гексан C ₆ H ₁₄	18,48	659,5
6	Гептан C ₇ H ₁₆	20,86	683,6
7	Ацетон C ₃ H ₆ O	23,70	790,5
8	Метиловый спирт CH ₄ O	22,60	791,5
9	Нитробензол C ₆ H ₅ O ₂ N	43,90	1203,3
10	Толуол C ₇ H ₈	28,53	867,0
11	Этиловый спирт C ₂ H ₆ O	22,03	789,5
12	Этилацетат C ₄ H ₈ O ₂	23,75	900,5
13	Хлороформ CHCl ₃	27,14	1489,0
14	Циклогексан C ₆ H ₁₂	24,95	778,6
15	Четыреххлористый углерод CCl ₄	25,68	1593,9

3.2 Первый закон термодинамики

Задание 3. Рассчитайте тепловой эффект реакции ΔH° , ΔU° и изменение энергии Гиббса ΔG° при стандартных условиях и температуре 500 К с учетом зависимости теплоемкости от температуры (таблица 8).

Таблица 8

Вариант	Реакция	Задание	Реакция
1	$\text{CO}_2 + \text{C (тв)} = 2 \text{CO}$	14	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
2	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S (ромб)} + \text{CO}_2$	15	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
3	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$	16	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
4	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$	17	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\text{Cl}_2$
5	$\text{NH}_4\text{Cl (тв)} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	18	$2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$
6	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	19	$4\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	20	$2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
8	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	21	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
9	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\text{Cl}_2$	22	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$
10	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	23	$\text{CaO(тв)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2(\text{тв})$
11	$2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	24	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O (ж)}$
12	$\text{C(тв)} + \text{H}_2 = \text{CH}_4$	25	$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$
13	$\text{CO}_2 + \text{CaO (тв)} = \text{CaCO}_3(\text{тв})$	26	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2 \text{CO} + 2\text{H}_2$

3.3 Второй закон термодинамики

Задание 4. Вычислить изменение энтропии ΔS для m кг вещества при нагревании от T_1 до T_2 по данным, приведенным в таблицы 9. Рассмотреть случаи: а) теплоемкость не зависит от температуры; б) теплоемкость зависит от температуры.

Таблица 9

Вариант	Вещество	Масса, кг	Температура, К	
			T_1	T_2
1	Al	1,0	298	500
2	AgNO ₃	0,2	273	450
3	BaSO ₄	1,5	298	400

Вариант	Вещество	Масса, кг	Температура, К	
			T ₁	T ₂
4	CaCl ₂	0,8	273	309
5	Cd	0,5	295	480
6	Cr ₂ O ₃	1,2	273	600
7	CuSO ₄	2,3	298	350
8	Fe	3,0	300	450
9	H ₂ O	5,0	275	280
10	Hg	0,3	265	298
11	KCl	1,8	279	345
12	MgCl ₂	1,3	298	398
13	KMnO ₄	2,6	273	360
14	N ₂	3,0	280	380
15	CO ₂	5,0	300	400

Задание 5. Вычислить изменение энтропии ΔS и работу при изотермическом расширении от V_1 до V_2 m кг вещества, считая газы идеальными (таблица 10).

Таблица 10

Вариант	Вещество	Масса, кг	V ₁ , м ³	V ₂ , м ³	T, К
1	N ₂	40,0	20,0	80,0	310
2	O ₂	48,0	5,0	10,0	320
3	CH ₄	32,0	1,0	3,0	298
4	C ₂ H ₂	26,0	15,0	30,0	315
5	Cl ₂	14,5	15,0	45,0	285
6	C ₂ H ₄	28,0	18,0	90,0	305
7	O ₃	9,6	2,0	10,0	273
8	NO ₂	12,5	3,0	6,0	290
9	CO ₂	32,5	11,0	30,0	325
10	C ₂ H ₆	6,8	10,0	80,0	295
11	SO ₂	15,5	5,0	15,0	300
12	H ₂	6,0	12,0	36,0	310
13	H ₂ S	5,0	10,0	40,0	300
14	CO	3,0	10,0	25,0	310
15	NO	12,0	3,0	6,0	320

3.4 Химическое равновесие

Задание 6. Вычислите константу равновесия некоторой реакции при температуре T_2 , если известны константа равновесия этой реакции при температуре T_1 и среднее значение теплового эффекта ΔH (таблица 11).

Таблица 11

Вариант	T_1, K	T_2, K	$\Delta H^\circ, kДж$	K_{T_1}
1	500	1000	-350,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2	298	600	48,6	2,5
3	1000	2000	-570,3	$1,0 \cdot 10^{-10}$
4	100	1000	250,4	$1,8 \cdot 10^{-5}$
5	1000	500	-78,3	3,4
6	250	500	-118,5	1,8
7	315	1000	451,3	0,1
8	800	1500	243,8	1,0
9	300	900	-75,5	$1,9 \cdot 10^{-6}$
10	800	1600	50,5	2,0
11	400	1200	-159,9	0,3
12	500	1500	18,5	2,1
13	350	700	-27,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$
14	600	2100	55,5	5,0
15	450	950	-148,5	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Задание 7. Рассчитайте K_c и K_p при $T=450 K$ ($P=const$) для равновесных процессов, если известен равновесный состав смеси. Определите концентрацию вещества С при достижении равновесия, если исходные концентрации веществ А и В равны 2 моль/л. Все вещества в газообразном состоянии (таблица 12).

Таблица 12

Вариант	Уравнение реакции	Состав смеси, моль/л		
		А	В	С
1	$A + 2B = C$	0,5	0,5	1,0
2	$A + 2B = 2C$	0,1	0,2	0,3
3	$2A + B = 3C$	1,2	1,5	1,4

Вариант	Уравнение реакции	Состав смеси, моль/л		
		A	B	C
4	$2A + 2B = 3C$	1,2	1,5	1,4
5	$A + B = 2C$	0,4	1,5	1,8
6	$A + 2B = 3C$	0,8	0,5	0,9
7	$\frac{1}{2}A + B = 2C$	0,5	0,6	1,4
8	$\frac{1}{2}A + 2B = 2C$	0,6	1,0	1,2
9	$A + 3B = C$	1,8	1,9	2,0
10	$A + 3B = 2C$	1,3	0,7	0,3
11	$2A + \frac{1}{2}B = C$	1,5	0,5	0,2
12	$\frac{1}{2}A + 3B = C$	2,0	0,6	0,4
13	$\frac{1}{2}A + 2B = 3C$	2,5	0,7	0,5
14	$3A + \frac{1}{2}B = 2C$	1,0	0,8	0,5
15	$2A + \frac{1}{2}B = 2C$	1,5	0,5	0,4

3.5 Фазовое равновесие

Задание 8. Водный раствор некоторой органической кислоты определенной концентрации C_1 находится в равновесии с раствором ее в эфире с концентрацией C_2 . В воде кислота частично диссоциирована, степень диссоциации – α . Вычислить коэффициент распределения кислоты между эфиром и водой (таблица 13).

Таблица 13

Вариант	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	α
1	0,05	0,08	0,9
2	0,25	0,12	0,85
3	0,35	0,08	0,1
4	0,03	0,01	0,46
5	0,17	0,02	0,095
6	0,30	0,15	0,10
7	0,20	0,25	0,15
8	0,15	0,25	0,20

Вариант	C_1 , моль/л	C_2 , моль/л	α
9	0,10	0,35	0,25
10	0,24	0,35	0,15
11	0,22	0,05	0,20
12	0,35	0,10	0,25
13	0,40	0,20	0,30
14	0,45	0,20	0,35
15	0,50	0,30	0,40

Задание 9. Вещества образуют азеотропную смесь определенного состава. Что будет отгоняться и, что будет находиться в кубовом остатке при ректификации смесей указанных составов (таблица 14).

Таблица 14

Вариант	Система	Молярная доля HNO_3	Задание	Система	Молярная доля CCl_4
1	$HNO_3 - H_2O$	0,10	8	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,1
2	$HNO_3 - H_2O$	0,6	9	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,8
3	$HNO_3 - H_2O$	0,7	10	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,4
4	$HNO_3 - H_2O$	0,9	11	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,9
5	$HNO_3 - H_2O$	0,2	12	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,25
6	$HNO_3 - H_2O$	0,95	13	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,35
7	$HNO_3 - H_2O$	0,25	14	$CCl_4 - C_2H_5OH$	0,75

Задание 10. Коэффициент распределения некоторого вещества между бензолом и водой равен K (таблица 15). Вычислить объем бензола, необходимый для извлечения $X\%$ вещества при одно- и двукратном экстрагировании из объема V . В обоих растворителях вещество имеет одинаковую молекулярную массу.

Таблица 15

Вариант	K	X , %	$V \cdot 10^4, м^3$	Задание	K	X , %	$V \cdot 10^4, м^3$
1	1,50	50	5,0	9	2,05	80	1,2
2	2,50	90	0,5	10	1,75	30	0,2
3	4,85	99	0,1	11	2,10	40	0,7
4	0,98	95	1,5	12	2,75	70	0,7
5	0,95	60	2,5	13	0,93	45	0,2
6	1,15	99	0,1	14	2,75	69	1,1
7	3,65	70	1,0	15	3,80	85	1,5
8	2,09	30	1,5	16	2,15	80	3,0

3.6 Химическая кинетика

Задание 11. Константа скорости реакции второго порядка $A + B = C$ при одинаковых концентрациях (1 моль/л) реагирующих веществ равна K (таблица 16). За какое время прореагирует X % исходных веществ? Определите период полураспада.

Таблица 16

Вариант	$K, \text{мин}^{-1}$	$X, \%$	Задание	$K, \text{мин}^{-1}$	$X, \%$
1	0,02	40	8	1,05	45
2	0,15	90	9	5,01	10
3	0,29	30	10	3,48	70
4	10,5	99	11	2,38	75
5	1,58	80	12	0,43	50
6	0,75	65	13	2,95	60
7	4,9	25	14	0,95	70

Задание 12. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от T_1 до T_2 , если энергия активации равна E (таблица 17).

Таблица 17

Вариант	T_1, K	T_2, K	$E, \text{кДж/моль}$	Задание	T_1, K	T_2, K	$E, \text{кДж/моль}$
1	290	340	25,5	11	298	400	120,1
2	273	400	177,9	12	273	373	115,6
3	300	350	103,6	13	200	280	85,6
4	290	340	253,3	14	250	300	139,5
5	273	323	98,5	15	295	395	119,6
6	270	400	170,5	16	300	480	45,9
7	320	370	112,6	17	292	352	87,9
8	298	315	399,9	18	295	395	243,5
9	315	445	148,5	19	310	410	103,5
10	298	378	87,5	20	315	425	85,5

Задание 13. Вычислить энергию активации реакции $A+B = C$, для которой известны константы скорости реакции K_1 и K_2 при соответствующих температурах T_1 и T_2 (таблица 18). Определить скорость реакции при температуре

320 К, если $C_A=C_B=2$ моль/л.

Таблица 18

Вариант	T_1, K	T_2, K	$K_1, \text{мин}^{-1}$	$K_2, \text{мин}^{-1}$
1	298	350	0,0095	0,025
2	290	370	0,0078	0,017
3	273	298	0,068	0,095
4	298	370	0,11	0,18
5	250	290	0,0068	0,0012
6	260	310	0,017	0,075
7	295	340	0,018	0,18
8	298	318	0,014	0,085
9	300	330	0,16	1,05
10	298	328	0,025	0,125
11	295	325	0,01	0,95
12	273	303	0,94	3,40
13	290	315	0,075	0,29
14	298	338	0,016	0,08
15	310	350	0,75	1,48
16	305	315	0,15	0,45

3.7 Кинетика ферментативных реакций

Задание 14. Рассчитайте константу Михаэлиса K_M фермента из данных, приведенных в таблице 19.

Таблица 19

Вариант	Фермент	Концентрация субстрата, моль/л	Скорость реакции, моль/(л·мин)
1	Аспаргаза	$2 \cdot 10^{-3}$	0,045
		$5 \cdot 10^{-3}$	0,115
		$20 \cdot 10^{-3}$	0,285
		$40 \cdot 10^{-3}$	0,380
		$60 \cdot 10^{-3}$	0,460

Вариант	Фермент	Концентрация субстрата, моль/л	Скорость реакции, моль/(л·мин)
		$80 \cdot 10^{-3}$	0,475
2	Аспартаза	0,0025	0,055
		0,01	0,169
		0,020	0,257
		0,030	0,312
		0,040	0,348
		0,05	0,375
3	Аспартаза	0,004	0,083
		0,010	0,169
		0,040	0,348
		0,080	0,424
		0,120	0,456
		0,16	0,475
4	Аспартаза	0,0075	0,135
		0,030	0,312
		0,060	0,395
		0,090	0,433
		0,120	0,456
5	Аспартаза	0,0024	0,053
		0,006	0,116
		0,024	0,282
		0,048	0,370
		0,072	0,414
6	β -метиласпартаза	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,014
		$1 \cdot 10^{-4}$	0,026
		$5 \cdot 10^{-4}$	0,092
		$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,136
		$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,150
		$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,165
7	β -метиласпартаза	$0,75 \cdot 10^{-4}$	0,020
		$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,037
		$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,105
		$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,152

Вариант	Фермент	Концентрация субстрата, моль/л	Скорость реакции, моль/(л·мин)
		$3,75 \cdot 10^{-3}$	0,167
8	β -метиласпартаза	$0,625 \cdot 10^{-4}$	0,017
		$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,032
		$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,096
		$1,875 \cdot 10^{-3}$	0,145
		$3,125 \cdot 10^{-3}$	0,162
9	β -метиласпартаза	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,011
		$0,8 \cdot 10^{-4}$	0,022
		$4 \cdot 10^{-4}$	0,075
		$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,127
		$2 \cdot 10^{-3}$	0,148
10	β -метиласпартаза	$0,33 \cdot 10^{-4}$	0,0095
		$0,66 \cdot 10^{-4}$	0,018
		$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,066
		$1 \cdot 10^{-3}$	0,119
		$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,141
11	Сукциноксидаза (окисление сукцината натрия в фумарат)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$
		$2 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-6}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \cdot 10^{-6}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$0,62 \cdot 10^{-6}$
		$3,3 \cdot 10^{-4}$	$0,52 \cdot 10^{-6}$
12	α -химотрипсин (гидролиз метилового эфира N-ацетил-L-валина)	0,200	$4,57 \cdot 10^{-6}$
		0,124	$3,83 \cdot 10^{-6}$
		0,091	$3,33 \cdot 10^{-6}$
		0,071	$2,97 \cdot 10^{-6}$
		0,060	$2,67 \cdot 10^{-6}$

3.8 Электрохимия

3.8.1. Электропроводность сильных электролитов

Задание 15. Вычислите эквивалентную электропроводность и коэффициент электропроводности (кажущуюся степень диссоциации) сильного электролита (таблица 20).

Таблица 20

Вариант	Электролит	Молярная концентрация, моль/л	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	$\frac{1}{3}$ AlCl ₃	0,01	0,11
2	$\frac{1}{3}$ Al(NO ₃) ₃	1,0	5,26
3	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	0,1	1,05
4	$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	1,0	7,83
5	$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	1,0	6,67
6	$\frac{1}{2}$ Cd(NO ₃) ₂	0,05	0,2
7	$\frac{1}{2}$ Cd(NO ₃) ₂	0,01	0,096
8	CsBr	2,05	22,35
9	CsCl	1,03	11,64
10	CsBr	2,45	25,73
11	CsNO ₃	0,00567	0,0803
12	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	0,1	0,4386
13	HNO ₃	0,01	0,368
14	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,5	10,25
15	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,01	0,308
16	KBr	0,188	2,444
17	KBr	2,2	23,76
18	KBr	3,07	31,775
19	$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	0,01	0,116
20	$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	6,09	25,42
21	KI	0,98	11,56
22	KI	2,98	31,73
23	KOH	0,05	1,095
24	KOH	0,1	2,13
25	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,01	0,116
26	$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,57	5,11
27	LiBr	0,5	4,2
28	LiCl	0,01	0,092
29	$\frac{1}{2}$ Ba(CH ₃ COO) ₂	0,1	0,602
30	CsBrO ₃	0,03	0,35

3.8.2 Электропроводность слабых электролитов

Задание 16. Вычислите удельную электропроводность слабого электролита, степень диссоциации и константу диссоциации (таблица 21).

Таблица 21

Вариант	Электролит	Молярная концентрация, моль/л	Молярная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
1	CH_3COOH	0,001	41
2	CH_3COOH	0,005	20
3	CH_3COOH	0,01	14,3
4	CH_3COOH	0,05	6,48
5	CH_3COOH	0,1	4,60
6	CH_3COOH	0,5	2,01
7	CH_3COOH	1	1,32
8	CH_3COOH	3	0,54
9	CH_3COOH	5	0,285
10	CH_3COOH	10	0,049
11	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	0,001	106
12	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	0,005	93
13	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	0,01	85
14	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	1	22
15	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	3	17,7
16	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	5	17,1
17	$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$	10	15,5
18	NH_4OH	0.0001	66,0
19	NH_4OH	0,0005	38,0
20	NH_4OH	0,001	28,0
21	NH_4OH	0,005	13,2
22	NH_4OH	0,01	9,6
23	NH_4OH	0,05	4,6
24	NH_4OH	0,1	3,3
25	NH_4OH	0,5	1,35
26	NH_4OH	1	0,89
27	NH_4OH	3	0,364
28	NH_4OH	5	0,202
29	NH_4OH	10	0,054
30	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,125	20,4
31	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,0625	28,4
32	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,0312	39,7
33	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,0156	53,8
34	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,00781	71,8
35	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,00391	92,7

3.8.3 Гальванические элементы

Задание 17. Для окислительно-восстановительного элемента типа $\text{Pt} | \text{A}, \text{B} || \text{C}, \text{D} | \text{Pt}$ по стандартным электродным потенциалам полуэлементов написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления-восстановления. Вычислить э.д.с. элемента при $T=298 \text{ K}$ (таблица 22). Указать,

можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. Принять $a_{H_2O} = 1$, $a_{H^+} = 0,2$. Примечание: в реакциях под пп. 1 - 4, 10, 12, 14, 15, 17, 23 -25 участвуют H^+ и H_2O .

Таблица 22

Вариант	A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
1	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,005	0,015	0,001	0,03
3	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	0,009	0,014	0,001	0,07
4	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,02	0,01	0,08	0,15
5	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	V^{3+}	V^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,005	0,15	0,1	0,001
7	$Fe(CN)^{3-}_6$	$Fe(CN)^{4-}_6$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{2+}	0,006	0,01	0,08	0,002
9	Co^{3+}	Co^{2+}	$Fe(CN)^{3-}_6$	$Fe(CN)^{4-}_6$	0,04	0,009	0,06	0,001
10	Co^{3+}	Co^{2+}	$(MnO_4)^-$	Mn^{2+}	0,10	0,006	0,01	0,007
11	Co^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,012	0,01	0,005	0,06
12	Cu^{2+}	Cu^+	$(UO_2)^{2+}$	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,5
13	Cu^{2+}	Cu^+	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,014	0,009	0,002	0,8
14	H_3AsO_4	$HAsO_2$	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	0,08	0,04	0,02	0,007
15	H_3AsO_4	$HAsO_2$	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0,01
16	V^{3+}	V^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,016	0,007	0,001	0,01
17	Sn^{4+}	Sn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	0,10	0,05	0,02	0,01
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0,005
21	Ce^{4+}	Ce^{3+}	$(MnO_4)^-$	$(MnO_4)^{2-}$	0,01	0,02	0,01	0,04
22	Tl^{3+}	Tl^+	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,009	0,04	0,02	0,02
23	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
24	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,04	0,08	0,06	0,003
25	Pu^{4+}	Pu^{3+}	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,02	0,1	0,08	0,001

Задание 18. Вычислить рН раствора и концентрацию ионов H^+ , если при $T=298$ К известна ЭДС элемента (таблица 23). Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода 0,699 В, каломельного – 0,337 В, хлоридсе-

ребряного – 0,222 В.

Таблица 23

Вариант	Гальванический элемент	ЭДС, В
1	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,150
2	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,180
3	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,165
4	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,173
5	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,160
6	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,145
7	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,159
8	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ (т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,161
9	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,170
10	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,198
11	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,210
12	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,163
13	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,187
14	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,159
15	Ag AgCl(т), KCl H ⁺ , хингидрон Pt	0,181

Задание 19. Вычислить ΔG° и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, составленном из электродов А и В при T=298 К (таблица 24).

Таблица 24

Вариант	Электроды	
	А	В
1	Cu ²⁺ , Cu	Zn, ZnS, S ²⁻
2	Cl ₂ (г), Cl ⁻ (Pt)	Hg, Hg ₂ I ₂ , I ⁻
3	Ag, Ag ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺ Mg
4	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Ag, Ag ₂ CrO ₄ , CrO ₄ ²⁻
5	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , OH ⁻ Pt	Cd ²⁺ Cd
6	Cd, CdS, S ²⁻	I ₂ (тв), I ⁻ Pt
7	H ⁺ , MnO ₄ ⁻ , MnO ₂	Ag, AgI, I ⁻
8	Ni, Ni(OH) ₂ , OH ⁻	Cu ²⁺ , Cu ⁺

Вариант	Электроды	
	A	B
9	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$
10	$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}$	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- \text{Pt}$
11	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$
12	$\text{Pb}, \text{PbS}, \text{S}^{2-}$	$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2 \text{Pt}$
13	$\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$
14	$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Cr}, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{OH}^-$
15	$\text{Mn}, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{OH}^-$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$

Задание 20. Вычислить активность ионов металла по величине э.д.с. концентрационной цепи при $T=298 \text{ K}$, если активность иона в одном из электродов цепи равна $0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (таблица 25).

Таблица 25

Вариант	Гальванический элемент	ЭДС, В
1	$\text{Ag} \text{AgNO}_3 \text{Ag} \text{AgNO}_3$	0,072
2	$\text{Cu} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	0,015
3	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	0,093
4	$\text{Al} \text{AlCl}_3 \text{AlCl}_3 \text{Al}$	0,088
5	$\text{Mn} \text{MnSO}_4 \text{MnSO}_4 \text{Mn}$	0,045
6	$\text{Co} \text{Co}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Co}$	0,034
7	$\text{Cr} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	0,074
8	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	0,068
9	$\text{Pt}, \text{H}_2 \text{H}^+ \text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	0,039
10	$\text{Fe} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	0,084
11	$\text{Cr} \text{Cr}^{2+} \text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	0,048
12	$\text{Cd} \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \text{Cd}$	0,091
13	$\text{In} \text{In}^{3+} \text{In}^{3+} \text{In}$	0,071

Вариант	Гальванический элемент	ЭДС, В
14	$\text{Cu} \text{Cu}^+ \text{Cu}^+ \text{Cu}$	0,085
15	$\text{Au} \text{Au}^{3+} \text{Au}^{3+} \text{Au}$	0,063
16	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+} \text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	0,044
17	$\text{Fe} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	0,074
18	$\text{Pb} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$	0,018
19	$\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \text{SO}_4^{2-} \text{SO}_4^{2-} \text{PbSO}_4, \text{Pb}$	0,065
20	$\text{Be} \text{Be}^{2+} \text{Be}^{2+} \text{Be}$	0,039

Задание 21. Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры (таблица 26). При заданной температуре T вычислите ЭДС, изменение энергии Гиббса (ΔG), изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS), изменение энергии Гельмгольца (ΔF) и теплоту (Q), выделяющуюся или поглощающуюся в этом процессе. Расчет производите для 1 моль реагирующего вещества.

Таблица 26

Вариант	Реакция	Уравнение	T , К
1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	273
2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	323
3	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$	343
4	$\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4} T$	363
5	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	$E = 1,4328 - 0,00199 (T - 288)$	278
6	$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$	$E = 1,4328 - 0,00199 (T - 288)$	310
7	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \text{e}$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	273
8	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \text{e}$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	260
9	$2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$	$E = 0,0556 - 3,338 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	309
10	$\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (T - 293)$	373
11	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4} T$	309
12	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4} T$	340
13	$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4} T$	295

14	$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4} T$	320
15	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	$E = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	273
16	$2\text{Hg} + \text{ZnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn}$	$E = 1 + 0,000094 (T - 288)$	275
17	$2\text{Hg} + \text{ZnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn}$	$E = 1 + 0,000094 (T - 288)$	310
18	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	273
19	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4} (T - 298)$	350
20	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$	$E = 0,00947 + 8,37 \cdot 10^{-4} T$	350

3.9 Поверхностные явления и адсорбция

Задание 22. По уравнению Шишковского рассчитайте поверхностное натяжение водных растворов кислот, а по уравнению Ленгмюра – адсорбцию для следующих концентраций (моль/л): 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,2. Графически представьте зависимости $\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$. Определите предельную адсорбцию, длину молекулы кислоты и площадь, занимаемую молекулой. Плотность кислот, г/см³: пропионовой – 0,992; бутановой – 0,958; пентановой – 0,939.

Таблица 27

Вариант	Кислота	Константы уравнения Шишковского		Температура раствора, °С
		$a \cdot 10^3$, Дж/м ²	b, л/моль	
1	(CH ₃) ₂ NH	12,5	7,73	10
2	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	11
3	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	12
4	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	13
5	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	14
6	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	15
7	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	15
8	(CH ₃) ₂ NH	-«-	-«-	17
9	C ₃ H ₇ COOH	12,6	21,5	18
10	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	19
11	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	20
12	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	21
13	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	22
14	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	23
15	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	24
16	C ₃ H ₇ COOH	-«-	-«-	25
17	C ₄ H ₉ COOH	17,7	19,72	26

18	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	27
19	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	28
20	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	29
21	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	30
22	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	40
23	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	25
24	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	15
25	C ₄ H ₉ COOH	-«-	-«-	16

3.10 Электрические свойства коллоидных систем

Задание 23. При электрофорезе за время τ частица золя перемещается на расстояние S . Известно, что расстояние между электродами l ; разность потенциалов – $E = 100$ В; электрокинетический потенциал – ξ (дзета-потенциал); диэлектрическая проницаемость среды – ε ; вязкость среды – η . Исходя из данных, приведенных в таблице 28, вычислите неизвестные величины, обозначенные знаком «?».

Таблица 28

Вариант	τ , мин	S , мм	l , см	ξ , мВ	ε	$\eta \cdot 10^3$, Н·с·м ⁻²
1	10	5	50	?	81	1,02
2	15	3	?	35	81	1,02
3	?	10	30	57	81	1,02
4	8	?	50	42	81	1,02
5	?	2	30	40	21,5	0,33
6	10	?	40	20	21,5	0,33
7	8	5	?	30	21,5	0,33
8	6	3	20	?	21,5	0,33
9	8	5	20	?	34	0,612
10	?	6	10	20	34	0,612
11	10	?	20	40	34	0,612
12	8	4	?	10	34	0,612
13	?	2	5	50	54	4,5
14	5	?	2	30	54	4,5
15	2	3	?	35	54	4,5
16	3	5	7	?	54	4,5
17	?	8	10	42	6	0,43
18	5	?	12	40	6	0,43
19	6	8	?	35	6	0,43
20	5	4	3	?	6	0,43
21	2	3	?	37	6	0,43
22	?	4	10	52	41,3	0,9
23	5	?	20	48	41,3	0,9
24	6	8	?	45	41,3	0,9
25	5	10	25	?	41,3	0,9

26	?	8	10	38	34	0,612
27	10	?	12	37	81	1,02
28	12	8	?	35	21,5	0,33
29	6	5	10	?	54	4,5
30	?	5	12	40	54	4,5

3.11 Получение дисперсных систем

Задание 24. Напишите уравнения реакции и формулу мицеллы при получении следующих коллоидных систем:

1. Гидроксида железа (111) – при гидролизе хлорида железа (III).
2. Йодида серебра – при избытке йодида калия.
3. Йодида серебра – при избытке нитрата серебра.
4. Золота – при восстановлении золотой кислоты.
5. Серы – при окислении сероводородной кислоты.
6. Гидроксида железа (111) – при пептизации хлороводородной кислотой.
7. Метаоловянной кислоты – при пептизации гидроксидом натрия.
8. Сульфида никеля – при избытке хлорида никеля.
9. Сульфата бария – при избытке сульфата калия.
10. Гексацианоферрата железа (111) – при избытке хлорида железа (111).
11. Хромата серебра – при избытке нитрата серебра.
12. Сульфида олова – при избытке сульфида аммония.
13. Гидроксида магния – при пептизации хлоридом магния.
14. Гидроксида алюминия – при избытке хлорида алюминия.
15. Сульфата кальция – при избытке серной кислоты.
16. Сульфида марганца – при избытке сульфида аммония.
17. Сульфида кадмия – при избытке сероводорода.
18. Сульфида кобальта – при избытке аммония.
19. Йодида свинца – при избытке нитрата свинца.
20. Кремниевой кислоты – при избытке силиката натрия.

3.12 Коагуляция

Задание 25

1. Для коагуляции $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ требуется 10 мл раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Концентрация электролита равна $0,01 \text{ кмоль/м}^3$. Рассчитайте порог коагуляции золя.

2. Какой объем раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ концентрации $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ требуется для коагуляции 10^{-6} м^3 золя AgI ? Порог коагуляции $\gamma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$.

3. Определите порог коагуляции золя Al_2O_3 , если коагуляция происходит при добавлении 50 мл электролита K_2CrO_4 концентрации $0,01 \text{ кмоль/м}^3$ к 10^{-3} м^3 золя.

4. Коагуляция 10^{-5} м^3 золя AgI наблюдается при добавлении к нему 10^{-6} м^3 электролита KNO_3 концентрации 1 кмоль/м^3 . На основании теории ДЛФО определите концентрацию 10^{-6} м^3 электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, которая вызывает коагуляцию 10^{-5} м^3 данного золя.

5. Коагуляция 10^{-5} м^3 золя AgI наблюдается при добавлении к нему 5 мл электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрации $0,01 \text{ кмоль/м}^3$. На основании теории ДЛФО определите концентрацию 10^{-6} м^3 электролита $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, которая вызывает коагуляцию 10^{-5} м^3 данного золя.

6. Коагуляция $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ золя AgI наблюдается при добавлении к нему 30 мл электролита KNO_3 концентрации 1 кмоль/м^3 . На основании теории ДЛФО определите концентрацию 10^{-7} м^3 электролита $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, которая вызывает коагуляцию 10^{-5} м^3 данного золя.

7. Время половинной коагуляции θ золя золота в воде при действии хлорида натрия равно 20 с. Определите время, за которое концентрация золя уменьшится в 10 раз. Константу скорости коагуляции вычислите по формуле $K = 4RT / (3\eta N_A)$; $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $T = 300 \text{ К}$.

8. Константа скорости коагуляции золя $K = 5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Начальная концентрация золя составляет $3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^{-3}$. Определите концентрацию золя через 30 мин.

9. При исследовании кинетики коагуляции золя золота раствором хлорида натрия получены следующие экспериментальные данные:

Время коагуляции τ , с	0	120	240	420	600	900
Общее число частиц в 1 м^3						
$n \cdot 10^{-14}$	2,69	2,25	2,09	1,69	1,47	1,36

Определите константу скорости коагуляции по Смолуховскому графическим методом и сравните ее с константой, рассчитанной по формуле $K = 4RT / (3\eta N_A)$; $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $T = 293 \text{ К}$.

10. Экспериментально получены следующие данные по коагуляции гидрозоля золота раствором NaCl :

Время коагуляции τ , с	0	60	120	420	900
Общее число частиц в 1 м^3					
$n \cdot 10^{-14}$	5,22	4,35	3,63	2,31	1,48

Определите константу скорости коагуляции по Смолуховскому графическим методом и сравните ее с константой, рассчитанной по формуле $K=4RT/(3\eta N_A)$; $\eta=10^{-3}$ Па·с; $T=300$ К.

11. Пользуясь экспериментальными данными, определите графическим методом константу скорости коагуляции по Смолуховскому и время половинной коагуляции $\tau_{0.5}$:

Время коагуляции τ , с	0	60	120	180	300	420	600
Общее число частиц в 1 м^3							
$n \cdot 10^{-14}$	20,22	11,0	7,92	6,30	4,82	3,73	2,86

12. Определите графическим методом константу скорости коагуляции по Смолуховскому и время половинной коагуляции для золя золота по следующим экспериментальным данным:

Время коагуляции τ , с	0	20	60	120	240	480
Общее число частиц в 1 м^3						
$n \cdot 10^{-14}$	20,22	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

4 ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ

Раздел 1 – физическая химия

1. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, теплота и работа. Функции состояния и процесса. Теплоты процессов при постоянном объеме и давлении. Энтальпия.

2. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса.

3. Теплоты образования и сгорания. Стандартные теплоты. Калориметрия.

4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнения Кирхгофа.

5. Второе начало термодинамики, его математическое выражение.

6. Энтропия. Статистическое истолкование понятия энтропии. Связь энтропии с термодинамической вероятностью.

7. Применение второго начала термодинамики к изобарно-изотермическим процессам.

8. Термодинамические функции. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.

9. Термодинамическая теория химического сродства. Определение направления процесса и условий равновесия.

10. Химический потенциал и общие условия равновесия систем. Второе начало термодинамики для открытых систем.

11. Третье начало термодинамики (постулат Планка). Вычисление абсолютной энтропии.

12. Химическое равновесие. Константы равновесия и способы их выражения.
13. Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство.
14. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции.
15. Константы равновесия гетерогенных реакций.
16. Равновесия в растворах электролитов.
17. Условия термодинамического равновесия между фазами. Правило фаз Гиббса.
18. Равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния воды.
19. Идеальные растворы. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля.
20. Осмотическое давление растворов неэлектролитов. Гипо-, изо- и гипертонические растворы.
21. Диаграмма давление-состав. Фазовая диаграмма кипения. Первый закон Коновалова.
22. Перегонка и ректификация. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова.
23. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на растворимость.
24. Несмешивающиеся жидкости. Перегонка с водяным паром.
25. Распределение третьего компонента между двумя растворителями. Закон распределения растворенного вещества между двумя фазами (закон Нернста-Шилова).
26. Экстракция. Процессы экстракции в технологии продуктов питания.
27. Растворы газов в жидкости.
28. Охлаждающие льдосоляные смеси.
29. Скорость химической реакции. Основной закон химической кинетики. Кинетическое уравнение. Порядок реакции.
30. Молекулярность элементарного акта. Причины несовпадения молекулярности и порядка реакции.
31. Кинетика реакций нулевого, первого, второго и третьего порядка. Методы определения порядка реакции.
32. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Экспериментальное определение энергии активации.
33. Кинетика сложных гомогенных реакций: обратимых, параллельных, последовательных.
34. Цепные реакции: неразветвленные и разветвленные. Стадии цепных реакций. Роль радикалов.
35. Фотохимические реакции. Закон эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход.
36. Теории элементарного акта химической реакции: теория активных соударений, теория активированного комплекса.
37. Гомогенный катализ. Влияние катализатора на энергию активации.

38. Кинетика ферментативного катализа. Влияние концентрации субстрата и фермента на скорость ферментативной реакции. Константа Михаэлиса.

39. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Равновесия в растворах электролитов.

40. Основные положения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Активность, коэффициент активности. Зависимость коэффициента активности от ионной силы.

41. Подвижность ионов. Числа переноса.

42. Электропроводимость растворов электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводимости, их зависимость от концентрации.

43. Закон независимого движения ионов.

44. Аномальная подвижность ионов H^+ и OH^- .

45. Электродные процессы. Возникновение потенциала на границе раздела фаз. Строение двойного электрического слоя. Уравнение Нернста для электродного потенциала.

46. Классификация электродов и их характеристика. Электроды 1-го, 2-го рода, редокс-электроды.

47. Электроды сравнения индикаторные электроды: водородный электрод, хлорид-серебряный, стеклянный.

48. Гальванические элементы. Термодинамическая теория ЭДС.

49. Типы гальванических элементов: химические и концентрационные. Электродвижущие силы гальванических элементов. Элемент Даниэля–Якоби.

Раздел 2 – коллоидная химия

1. Дисперсность и термодинамические свойства тел.

2. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности, агрегатному состоянию и взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

3. Ионный обмен. Природные и искусственные иониты. Использование ионного обмена в водоподготовке, в технологии обработки водного сырья и очистке сточных вод.

4. Броуновское движение и его молекулярно-кинетическая природа. Диффузия и флуктуация.

5. Седиментация в дисперсных системах. Седиментационное равновесие. Седиментационный анализ суспензий.

6. Мембранное равновесие Доннана.

7. Осмотические свойства зольей.

8. Оптические явления в дисперсных системах. Рассеяние и поглощение света в коллоидных системах. Эффект Фарадея-Тиндаля. Уравнения Рэлея и его анализ.

9. Ультрамикроскопия, турбидиметрия, нефелометрия и электронная микроскопия как метод анализа высокодисперсных систем.

10. Механизм образования и строение двойного электрического слоя на межфазных поверхностях. Полное падение потенциала в нем. Электрокинетический /дзета/ потенциал как часть термодинамического потенциала.

11. Влияние концентрации электролита, зарядности и радиуса иона на величину и знак дзета-потенциала. Перезарядка поверхности многозарядными ионами.

12. Электрокинетические явления. Электроосмос и электрофорез.

13. Потенциалы течения и оседания. Методы определения электрокинетического потенциала.

14. Электроосмотическое осушение и фильтрация.

15. Электрофоретическое фракционирование и очистка белков.

16. Мицеллообразование. Мицеллярная теория строения частиц лиофобных зольей, избирательная адсорбция ионов. Схема строения и форма мицеллы. Заряд коллоидной частицы, изоэлектрическое состояние.

17. Методы диспергирования: механическое и ультразвуковое дробление. Коллоидные мельницы в пищевой технологии. Электрические методы получения зольей.

18. Методы химической и физической конденсации.

19. Пептизация как метод получения зольей.

20. Диализ, электродиализ и ультрафильтрация как методы очистки коллоидно-дисперсных систем. Практическое значение метода для технологии продуктов питания.

21. Агрегативная и седиментационная (кинетическая) устойчивость коллоидно-дисперсных систем. Факторы устойчивости коллоидных систем. Термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости лиофильных зольей, факторы стабилизации лиофобных зольей.

22. Явление коагуляции. Коагуляция электролитами. Порог коагуляции. Правило Шульце–Гарди. Обоснование В.В. Дерягиным правила электролитной коагуляции.

23. Теория коагуляции; основные положения теории устойчивости гидрофобных зольей Дерягина–Ландау. Расклинивающее давление.

24. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция.

25. Коагуляция смесью электролитов: активность, синергизм и антагонизм.

26. Гетерокоагуляция, ее применение в практике водоподготовки и очистки сточных вод. Коагуляция под действием физических факторов.

27. Электрокоагуляция.

28. Кинетические закономерности коагуляции; теория М. Смолуховского.

29. Процессы коагуляции в природе и технике. Коагуляция и стабилизация дисперсных систем в пищевой технологии.

30. Явление флокуляции.

31. Старение дисперсных систем.

32. Образование и свойства растворов коллоидных ПАВ. Гидрофильно-липофильный баланс как критерий практического применения ПАВ.
33. Анионные, катионные и неионогенные ПАВ.
34. Строение мицелл коллоидных ПАВ. Явление солубилизации.
35. Основные факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования /ККМ/. Методы определения ККМ.
36. Моющее действие мыл и синтетических моющих средств. Экологические проблемы применения ПАВ.
37. Суспензии, их стабилизация. Агрегативная устойчивость паст - концентрированных суспензий.
38. Эмульсии и их классификации, методы получения. Стабилизация эмульсий. Методы разрушения эмульсий. Влияние природы эмульгатора на устойчивость и тип эмульсии. Процессы эмульгирования в пищевой технологии.
39. Обращение фаз в эмульсиях. Коалесценция.
40. Пены. Факторы, влияющие на устойчивость пен. Способы стабилизации, разрушения и предупреждения образования пен. Практическое применение явлений флотации и электрофлотации. Пены в пищевой технологии.
41. Аэрозоли. Получение, свойства и способы разрушения. Дым, туманы, биоаэрозоли. Электрические свойства, поведение в электрическом поле. Очистка газов в электрофильтрах. Аэрозоли и проблема охраны окружающей среды.
42. Порошки. Способность к течению и распылению. Флуидизация и гранулирование порошков. Взрывы пыли. Значение порошков в мукомольной промышленности.
43. Высокомолекулярные соединения, особенности строения их молекул. Природные и синтетические ВМС. Агрегатное состояние.
45. Взаимодействие ВМС с растворителем, термодинамика процессов набухания и растворения.
44. Степень набухания ВМС и кинетика процесса набухания.
45. Давление и теплота набухания. Контракция. Студни. Процессы набухания в технологии продуктов питания.
46. Растворы высокомолекулярных соединений. Общая характеристика растворов ВМС. Сольватация молекул. Ассоциация молекул в растворах полимеров.
47. Сопоставление свойств золь и аналогичных по молекулярно-кинетическим свойствам разбавленных растворов ВМС. Осмотическое давление.
48. Свободная и связанная вода в биополимерах.
49. Явление лизиса и плазмолиза на примере живой микробной клетки.
50. Нарушение устойчивости растворов ВМС. Высаливание; факторы, влияющие на процесс высаливания. Лиотропные ряды катионов и анионов. Приме-

нение высаливания для препаративного разделения природных ВМС. Процессы высаливания в пищевой технологии.

51. Явление коацервации. Роль комплексов коацервации в биологических процессах.

52. Защитное действие растворов ВМС. Механизм защитного действия; факторы, влияющие на степень защиты гидрофобных зольей. Биологическое и технологическое значение коллоидной защиты.

53. Физико-химические свойства белков. Белки как амфолиты; свойства белков в изоэлектрическом состоянии. Водоудерживающая способность белков и влияние на нее различных факторов.

54. Вязкость истинных и коллоидных растворов. Реологические кривые. Методы определения вязкости.

55. Уравнение Эйнштейна для вязкости зольей.

56. Вязкость растворов ВМС.

57. Структурная вязкость (свободно-дисперсных и связно-дисперсных систем) и влияние на нее различных факторов. Предельное напряжение сдвига. Уравнение Шведова–Бингама.

58. Структурообразование в коллоидно-дисперсных системах. Физико-химические свойства коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных структур по П. А. Ребиндеру. Факторы, влияющие на процесс гелеобразования.

59. Тиксотропия. Синерезис. Биологическое значение синерезиса. Процессы структурообразования и синерезиса в технологии продуктов питания.

Локальный электронный методический материал

Василий Анатольевич Слежкин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Редактор С. Кондрашова

Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 7,0. Печ. л. 6,4.

Издательство федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Калининградский
государственный технический университет».
236022, Калининград, Советский проспект, 1